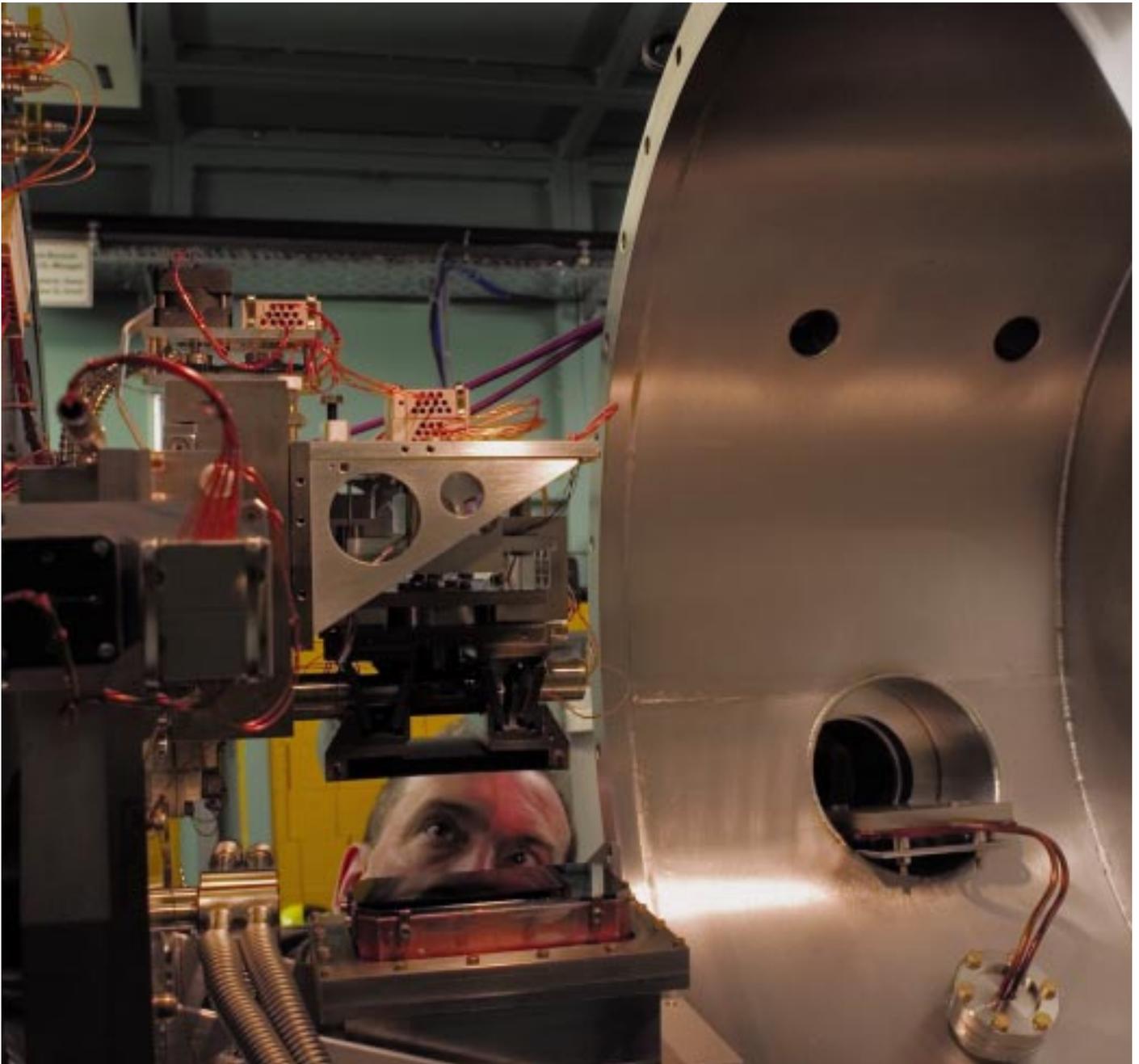




**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

# NACHRICHTEN



Jahrgang 37 • 4/2005

Forschen mit Synchrotronstrahlung

**Im Inhaltsverzeichnis verwendete  
Abkürzungen:**

IMT	Institut für Mikrostrukturtechnik
INE	Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
INT	Institut für Nanotechnologie
ISS	Institut für Synchrotronstrahlung
ITC	Institut für Technische Chemie
ITP	Institut für Technische Physik

**Herausgeber:**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640 · 76021 Karlsruhe  
Telefon 07247 82-0

**Redaktion:**

Dr. Joachim Hoffmann

**Redaktionsbeirat:**

Prof. Dr. J. Blümer, IK-IEKP  
Dr. W. Breitung, IKET  
Prof. Dr. E. Dinjus, ITC-CPV  
Dr. K. Gompper, INE  
Dr. J. Gspann, IMT  
Dr. G. Metzger, FTU  
Dr. W. Pfleging, IMF-I  
Prof. Dr. U. Schurath, IMK (Vorsitzender)  
Dr. K.-F. Weibezahn, IMB

**Layout, Grafik und Satz:**

Stolz Grafisches Atelier · Karlsruhe

**Druck:**

Wilhelm Stober GmbH · Eggenstein

Nachdruck mit Genehmigung des  
Forschungszentrums Karlsruhe GmbH  
unter Nennung der Gesellschaft und  
des Autors gestattet. Beleg erbeten.

Die NACHRICHTEN  
können kostenlos über die  
Hauptabteilung Bibliothek und Medien  
des Forschungszentrums bezogen  
werden.

Printed in the Federal Republic of  
Germany



Die Synchrotronstrahlung gelangt in Strahlrohren zu den Experimentierstationen, die in Strahlenschutzhütten untergebracht sind. Das Bild zeigt den Monochromator der Powder-Diffraction-Strahllinie (P-DIFF), wo mittels Röntgenstrahlung die Kristallstruktur von polykristallinen Substanzen untersucht wird.

---

# Inhalt / Contents

## ■ **Forschung mit Synchrotronstrahlung** 163 **Research by Synchrotron Radiation**

T. Baumbach, ISS

ANKA is the German acronym of Angstrom source Karlsruhe, the synchrotron facility operated by Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. ANKA is one of three national large-scale research facilities for the generation and use of synchrotron radiation in Germany.

## ■ **Infrarot-Ellipsometrie bei ANKA** 169 **Infrared Ellipsometry at ANKA**

C. Bernhard, A. Boris, B. Keimer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung; Y. L. Mathis, ISS

We give an overview of recent spectroscopic work on transition metal oxides using a dedicated far-infrared ellipsometer at ANKA. While spectroscopic ellipsometry has major advantages compared to regular reflection spectroscopy, ellipsometric experiments in the far-infrared spectral regime require intense, highly collimated infrared radiation extracted from a synchrotron beamline. Experiments performed at ANKA include accurate determinations of the far-infrared response of copper oxide superconductors, with important implications for the mechanism of high-temperature superconductivity.

## ■ **Ortsaufgelöste Mikro-Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen eines uranreichen Sediment** 175 **Spatially Resolved Micro X-ray Fluorescence Investigation of a Uranium-rich Sediment**

M. A. Denecke, INE; K. Janssens, University of Antwerp, Belgium; R. Simon, ISS; V. Nazmov, IMT; U. Noseck, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS)

Micro X-ray fluorescence ( $\mu$ -XRF) experiments in confocal geometry are made at the Fluoro-Topo-Beamline at ANKA to map Fe, As, U and other trace element distributions at various depths of a U-rich sediment sample. A new planar refractive X-ray lens (CRL) array developed and fabricated by Forschungszentrum Karlsruhe, Institute for Microstructure Technology, is used as primary focusing optic, providing a  $5 \times 2 \mu\text{m}^2$  (H x V) beam-spot. Correlations extracted from elemental maps reveal that U is consistently in close association with As. However, areas rich in As almost invariably do not overlap U hot spots. As a direct result of the high lateral resolution using the CRL array, it is possible to discern an As-rich boundary layer surrounding Fe(II)-nodule surfaces in the sample. These results are consistent with a suggested mechanism of U immobilization where mobile groundwater-dissolved U(VI) was reduced on arsenopyrite sites in the sediment, leading to precipitation of less-soluble U(IV).

---

---

■ **Bestimmung verschiedener Formen des Schwefels mit Anwendungsbeispiel aus der Umweltforschung**

179

**Determination of Different Sulfur Forms with Application to Environmental Research**

J. Göttlicher, S. Mangold, ISS

Knowledge on the behavior of sulfur in the environment requires investigation on a molecular level. With that, chemical states of sulfur can be determined and can be used to track, e.g., microbially catalyzed remediation measurements of acidic mine waters and mineral bacteria interactions. ANKA provides an X-ray absorption beamline that is optimum for measurements at the sulfur K edge. Basics, experimental set-up, applications, and future upgrades are presented.

■ **Die INE-Beamline zur Actinidenforschung an ANKA**

184

**The INE-Beamline for Actinide Research at ANKA**

B. Brendebach, K. Dardenne, M. A. Denecke, J. Rothe, INE;  
H. Blank, J. Hormes, H. Modrow, Universität Bonn

The Institut für Nukleare Entsorgung (INE) at the Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) has constructed, commissioned, and is operating a beamline at the synchrotron source ANKA dedicated to actinide speciation investigations related to nuclear waste disposal as well as applied and basic actinide research. The infrastructure and safety equipment at the INE-Beamline were planned in a way that investigation of samples with activities up to  $10^6$  times the limit of exemption of non-fissile nuclides will be possible. This amount of activity will allow experiments on samples containing, e.g., more than 25 mg long-lived nuclide  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$ , or  $^{248}\text{Cm}$ . Combined with the INE nearby active laboratories equipped with state-of-the-art spectroscopic, microscopic, and analytic methods, the INE-Beamline is unique in Europe. The INE-Beamline is a pooled facility of the European Network of Excellence for Actinide Sciences (ACTINET).

■ **Studien zur Selektivität von Di-triazinyl-pyridinen: EXAFS, TRLFS und quantenchemische Rechnungen**

191

**Studies on the Selectivity of Di-triazinyl-pyridines: EXAFS, TRLFS, and Quantum-chemical Calculations**

A. Geist, M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, K. Gompper, INE

Methods and technologies for separating those radionuclides (i.e., plutonium, neptunium, americium and curium) responsible for long-term radiotoxicity of spent nuclear fuel are being explored within the European research project, EUROPART. A key step is the separation of trivalent americium and curium from the chemically similar lanthanides. Di(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines (BTP) accomplish this task; however, their selectivity is not yet understood. A comparative investigation of americium, curium and europium complexed with BTP was made, showing that the high selectivity of BTP does not result from structural difference between the actinide and lanthanide complexes but is due to differences in the thermodynamic stabilities of the respective complexes.

---

---

■ **Bestimmung der lokalen Struktur von Dotiersubstanzen in nanoskaligen Wasserstoffspeichermaterialien mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie** 197  
**Local Structure of Dopants in Nanoscale Hydrogen Storage Materials Using X-ray Absorption Spectroscopy**

A. Léon, M. Fichtner, INT; J. Rothe, INE

X-ray absorption spectroscopy has become the method of choice for the determination of nanoscale domains in materials and environmental science. Application of this spectroscopy to nanoscale hydrogen storage materials allowed determining the valence state and the local structure around the dopant. The local deviations from the average structure seem to be at the origin of some special properties of these materials concerning the kinetics and the hydrogen storage capacity.

■ **Biomimetische Lichtsammlung** 204  
**Biomimetic Light Harvesting**

T. S. Balaban, INT; G. Buth, ISS

Taking bacteriochlorophyll contained in naturally occurring chlorosomes as a template, various synthetic porphyrin molecules have been programmed for self-assembly. In one case, the resulting porphyrin stacks were structurally characterized by X-ray diffraction and also by other methods. On basis of this study, previous assumptions on the bacteriochlorophyll self-assembly mechanism, such as a presumed network of hydrogen bonds, have to be questioned. The findings will probably be of use in designing artificial light-harvesting antennas and efficient hybrid solar cells.

■ **Direkt-LIGA für die Herstellung von Zahnrädern** 210  
**Direct LIGA for the Micro Gear Fabrication**

M. Arendt, ANKA Angströmquelle Karlsruhe GmbH

Direct LIGA gears in a watch movement are a big step in the development of mechanical horology. The special properties of the LIGA technology, particularly its extreme precision and sidewall quality, are used to fabricate gear wheels, made from nearly pure electroplated gold. Several advantages are realized simultaneously: the escapement module needs no further lubrication, various designs and toothings can be fabricated, the gold is corrosion-resistant, non-magnetic and hard enough against indenting. Finally, the direct LIGA gear wheels serve the aesthetical requirements to mechanical watches.

---

---

■ **Zerstörungsfreie, dreidimensional abbildende Untersuchungen für Mikrosystem-Produkte** **215**  
**Non-destructive Three-dimensional Imaging for Microsystem Devices**

L. Helfen, T. Baumbach, ISS

Computed laminography with synchrotron radiation was developed and applied to the three-dimensional imaging of flat, laterally extended objects with high spatial resolutions. Particular experimental conditions of a stationary synchrotron have been taken into account by a scanning geometry different from that employed with conventional, mobile laboratory x-ray sources. High spatial resolutions down to the of scale one micrometre can be attained non-destructively also for objects of large lateral size. The feasibility of the method is demonstrated by the application to the inspection of solder joints in various applications of microsystem technology. This highlights the potential for improved quality assurance of microsystem devices which could be applied e.g. for technology optimisation during their development cycle.

■ **Planare refraktive Röntgenlinsen** **219**  
**Planar Refractive X-ray Lenses**

V. Nazmov, V. Saile, IMT und Universität Karlsruhe; E. Reznikova, J. Mohr, M. Börner, T. Mappes, IMT; T. Ernst, ANKA GmbH; R. Simon, ISS

Planar X-ray refractive lenses developed and fabricated at the Institut für Mikrostrukturtechnik are very promising and cheap optics for X-ray focusing applications due to the possibilities of high reproducibility and multiple replications by X-ray lithography of planar lens sets. The theoretical resolution of the X-ray beam by the refractive lenses is smaller than the value for a zone plate. The results of the tests of the planar refractive lenses at ANKA as well as the demonstrations of their applications for submicron and nano X-ray focusing are adduced.

■ **Entwicklung von Insertion Devices** **224**  
**Insertion Device Development**

S. Casalbuoni, M. Hagelstein, B. Kostka, R. Rossmann, ISS; M. Kläser, Th. Schneider, ITP; A. Bernhard, D. Wollmann, Laboratorium für Applikationen der Synchrotronstrahlung, Universität Karlsruhe; M. Weißer, E. Steffens, Physik Institut, Universität Erlangen-Nürnberg; T. Baumbach, ISS und Laboratorium für Applikationen der Synchrotronstrahlung, Universität Karlsruhe

In order to make ANKA more competitive with bigger and more expensive storage rings a novel superconductive undulator system was developed for ANKA and successfully tested with beam at the beginning of 2005. The development of the superconductive undulator began several years ago in collaboration with the Institute for Technical Physics at the Research Center Karlsruhe (ITP). The prototype tested at ANKA was developed together with an industrial partner (ACCEL Instr. GmbH).

■ **Erzeugung hoch intensiver kohärenter Synchrotronstrahlung im THz-Bereich**  
**Generation of Intense Coherent Synchrotron Radiation in the THz Region**

229

A.-S. Müller, Y.-L. Mathis, ISS

A synchrotron radiation source emits coherent radiation when the electron bunch length is comparable to the wavelength of the emitted radiation. We have devised a dedicated operation mode at the ANKA storage ring, which allows to reduce the bunch length below 1 ps and to generate coherent synchrotron radiation in the THz region as a stable non-bursting process. The emitted coherent synchrotron radiation is up to five orders of magnitude more intense than the incoherent emission. This achievement is a significant step in the development of the infrared and accelerator technologies at ANKA.

■ **Einkristall-IR-Imaging und XRD-Untersuchung eines ungewöhnlichen Phasenübergangs  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH}) - \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$  (Dellaite)**  
**Single Crystal IR Imaging and XRD Investigation of an Unusual Phase Transition:  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH}) - \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$  (Dellaite)**

235

K. Garbev, ITC; B. Gasharova, ISS; H. Bernotat-Wulf, P. Stemmermann, ITC

To lower the  $\text{CO}_2$  emission in cement production low energy cements are developed. A promising method is hydrothermal synthesis of  $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  ( $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ) followed by calcination. HT-XRD data show for the first time formation of  $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$  (dellaite) as intermediary product during dehydration of  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ . IR-maps of  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  heated in the range 340–450 °C show dellaite domains in the core of the crystals. The rim consists of  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , which transforms to  $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  at  $T > 450$  °C. Dellaite coexists with  $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  up to 650°C, and transforms to  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  and  $\alpha'_L\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  upon further heating.

■ **Synchrotron-Infrarot-Mikrospektroskopie an lebenden Zellen**  
**Synchrotron Infrared Microspectroscopy of Living Cells**

241

D. Moss, ISS; M. Keese, Universitätsklinikum Mannheim;  
R. Pepperkok, European Molecular Biology Laboratory Heidelberg

The objective of the present study was to establish the conditions for biologically relevant infrared spectroscopy of single living cells in cell culture under aqueous media, using a high brilliance synchrotron light source to achieve acceptable S/N at the necessary high spatial resolution. This is experimentally challenging, but brings a number of significant advantages. The data presented show that the infrared spectra of single living cells can be monitored over several hours with high precision and reproducibility, as well as confirming that acquisition of spectral data from single cells can contribute new insights that are not available from measurements of cell populations.

---

---

■ **Untersuchungen von historischen Manuskripten und Büchern mit Synchrotronstrahlung**  
**Investigations of Historical Manuscripts and Books with Synchrotronradiation**

247

W. Faubel, S. Heißler, ITC; R. Simon, ISS

As a contribution to the increasing efforts to preserve cultural heritage, historical books as well as manuscripts exposed to atmospheric corrosion non-destructive analytical methods are highly desirable enabling an in-situ examination of the surface status of an object. The development and application of a novel combination of non-destructive analytic methods based on (a) synchrotron radiation induced micro-X-ray fluorescence ( $\mu$ SR-XRF), and (b) Fourier transform infrared (FTIR) Microscope, allows to investigate the state as well as the effectiveness of conservation procedures for historical manuscripts. Examples of measurements include an iron gall ink manuscript of a historical memo on legal land description of the year 1769, a original hand coloured herbal of the years 1536/38 from the Senckenbergische Bibliothek, Frankfurt, the incunabula Johannes von Saaz: "Der Ackermann aus Boehmen" dated from 1463 and printed by Albrecht Pfister, Bamberg, owned by the Herzog August Bibliothek, Wolfenbuettel.

# Forschung mit Synchrotronstrahlung

T. Baumbach, ISS

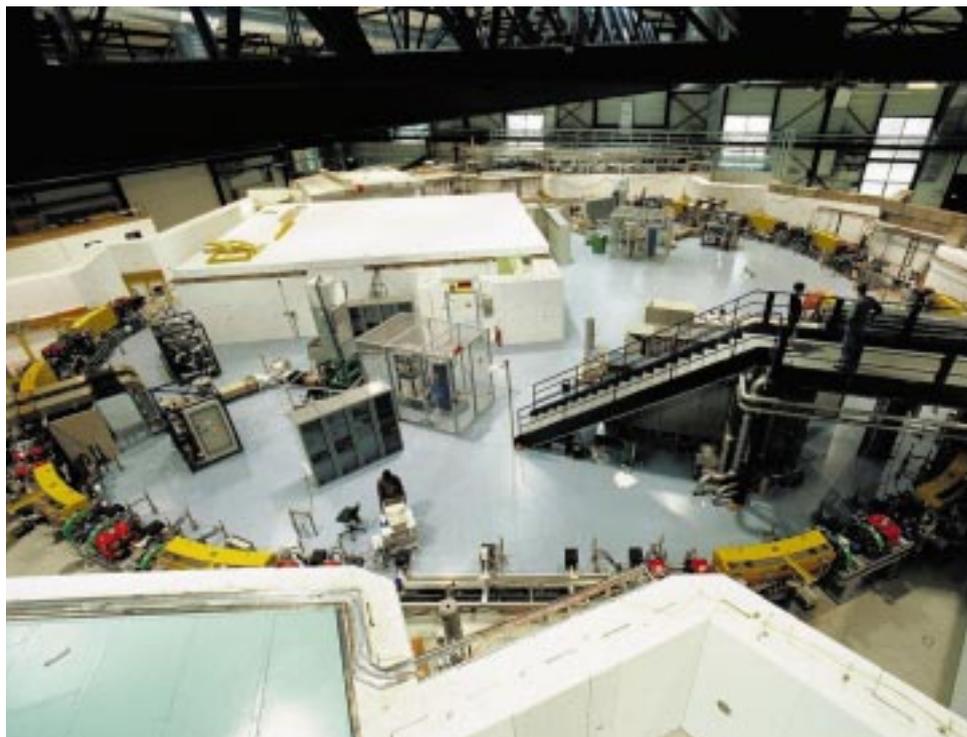
## Einführung

ANKA ist das Akronym für Angströmquelle Karlsruhe, die Synchrotronanlage der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. Das Forschungszentrum betreibt mit ANKA eine der drei nationalen Großforschungsanlagen Deutschlands zur Erzeugung und Nutzung von Synchrotronstrahlung (Abb. 1).

ANKA wurde im Jahre 2002 vom damals neu gegründeten Institut für Synchrotronstrahlung in Betrieb genommen. Im darauf folgenden Jahr 2003 wurde ANKA für den allgemeinen Nutzerbetrieb geöffnet und wird seitdem von Wissenschaftlern und Ingenieuren des Forschungszentrums und von Gruppen externer Einrichtungen, Universitäten, wissenschaftlichen Instituten und Industrieunternehmen für ihre Forschung genutzt.

Die Nutzergruppen bewerben sich um Zugang an die ANKA-Strahlrohre im gegenseitigen Wettbewerb, wobei die Messzeit über ein internationales Vorschlags- und Auswahlverfahren nach Kriterien der wissenschaftlichen Exzellenz und der technologischen Relevanz der Anträge und der bisher an der Anlage erzielten Ergebnisse vergeben werden. Dabei sind für die angewandte und Industrieforschung kurzfristige und flexible Zugangsmöglichkeiten geschaffen worden. Die kommerzielle Nutzung der Anlagen für industrielle Dienstleistungen wird durch die ANKA GmbH und ab 2006 durch den ANKA – Commercial Operation Service koordiniert.

Mit den Experimentiereinrichtungen seiner derzeit zwölf Strahlrohre haben die Forschungszen-



**Abb. 1: Ansicht der ANKA-Halle mit dem 2,5-GeV-Synchrotronspeicherring.**

trum Karlsruhe GmbH und seine Kooperationspartner ein vielfältiges Angebot für die Analytik, Materialdiagnostik und Mikrofertigung mit Synchrotronstrahlung aufgebaut: Analytik von der Infrarotspektroskopie bis zur Röntgenfluoreszenzanalyse, zerstörungsfreie Materialcharakterisierung von der IR-Ellipsometrie bis zur Röntgen-Computertomographie, Mikrofertigung unter Anwendung der LIGA-Prozesstechnik, basierend auf ANKAs Röntgentiefenlithographie.

ANKA soll in den kommenden Jahren mit der Mission eines nationalen und Europäischen Nutzerbetriebs für Synchrotronforschung voll ausgebildet und entwickelt werden, wobei ANKA seine Kompetenzen der Analytik, Materialdiagnostik, Mikrofertigung und Geräteentwicklung auf die Wis-

senschaftsfelder Synchrotron-technik, Nano- und Mikrotechnologie, Festkörper- und Materialforschung, Aktiniden- und Umweltforschung fokussiert.

Diese Mission wird einerseits umgesetzt durch den instrumentellen Ausbau der Synchrotronanlage, seiner Beschleuniger und Strahlrohre, sowie der allgemeinen Infrastruktur für den Nutzerbetrieb, inklusive der Ausstattung mit Nutzerhaus und Nutzerarbeitsplätzen. Andererseits wird von den an ANKA kooperierenden Instituten komplementäre Messtechnik und Technologie in sinnvoller Ergänzung der Synchrotron-technik integriert und so das instrumentelle und methodische Leistungsangebot des Nutzerbetriebes der ANKA auf Kernbereiche der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH erweitert.



Abb. 2: ANKA fokussiert und koordiniert ihre Forschung thematisch in fünf ANKA-Laboratorien.

In den ANKA-Laboratorien (siehe Abb. 2)

- ANKA-Labor für Mikro-Fertigung und -Charakterisierung
- ANKA-Labor für Nano-Fertigung und -Charakterisierung
- ANKA-Labor für Festkörperforschung
- ANKA-Labor für Aktinidenforschung und Umweltstudien
- ANKA-Labor für Entwicklung von Synchrotrontechnologie

verknüpft ANKA sein Portfolio der Synchrotrontechniken mit Technologien der Probenherstellung, Präparation und Prozessierung sowie mit komplementären Charakterisierungsmöglichkeiten der Institute der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, gestärkt durch weitere Kooperationen u.a. mit Universitäten der Umgebung (Abb. 3).

Damit etabliert sich ANKA gezielt in Schwerpunktprogrammen des Forschungszentrums Karlsruhe innerhalb der programmorientierten Forschung der Helmholtz-Gemeinschaft.

Ein früheres Heft der Nachrichten des Forschungszentrums Karlsruhe berichtete bereits über die Funktionsweise, die instrumentelle Ausstattung und das avisierte Methodenspektrum an ANKA [1], weshalb wir das vorliegende Heft hierzu auf eine kurze Einführung beschränken wollen. Diese Ausgabe illustriert vielmehr Beispiele relevanter Aufgabenstellungen und repräsentativer Anwendungen und Ergebnisse, welche auf den wissenschaftlichen Gebieten der ANKA-Laboratorien von den Instituten des Forschungszentrums und kooperierenden Forscher-

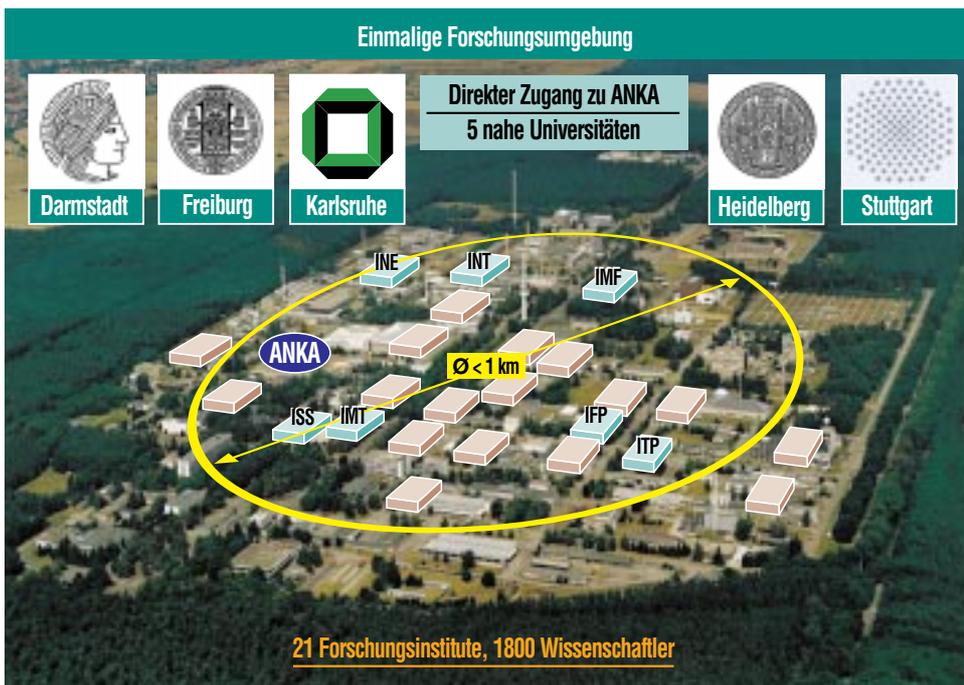


Abb. 3: ANKA ist eingebettet in eine einzigartige Forschungsumgebung an der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH und in der Region. Farblich hervorgehoben sind direkt an ANKA kooperierende Institute (grün) und ANKA nutzende Institute (braun) des Forschungszentrums, darüber hinaus wichtige kooperierenden Universitäten der Region.

gruppen an ANKA bearbeitet bzw. erzielt wurden. Die verschiedenen Themen wurden entsprechend gruppiert.

Das Angebot an ANKA ist schwerpunktmäßig ausgerichtet, ihre Nutzungsmöglichkeiten sind jedoch weit vielfältiger, wie die drei letzten Beiträge der Ausgabe belegen mögen.

## Synchrotronstrahlung

Im Jahre 1887 gelang es Heinrich Hertz in Karlsruhe, mit dem nach ihm benannten Hertzschen Dipol die Existenz elektromagnetischer Wellen und damit damals die Richtigkeit der Maxwellschen Theorie der Elektrodynamik nachzuweisen. Die elektromagnetischen Wellen entstanden in Folge der Beschleunigung von elektrischen Ladungen.

Synchrotronstrahlung wurde 1947 zum ersten Mal bei General Electric beobachtet. Sie entsteht, wenn geladene Teilchen relativistischer Geschwindigkeit beschleunigt werden, indem sie von ihrer geradlinigen Bewegung abgelenkt werden. Diese Art der Beschleunigung über eine Richtungsänderung bei gleich bleibendem Geschwindigkeitsbetrag geschieht z.B. in Synchrotron-speicherringen, einer Art Karussell für geladene Teilchen extrem hoher Energie und Geschwindigkeit.

ANKA betreibt einen solchen Speicherring für Elektronen mit einer Energie von 2,5 GeV. Die Elektronen werden von einer Elektronenkanone emittiert und in einer Beschleunigungsstrecke eines Rennbahn-Mikrotrons auf 53 MeV, im nachgelagerten Booster-Synchro-

tron auf 500 MeV und im Speicherring schließlich auf 2,5 GeV beschleunigt (siehe Abb. 4). Bei dieser Energie werden die quasi mit Lichtgeschwindigkeit dahinjagenden Elektronen mit einer mittleren Lebensdauer von ca. 15 Stunden im Hochvakuum von  $10^{-9}$  mbar auf seiner Umlaufbahn gehalten.

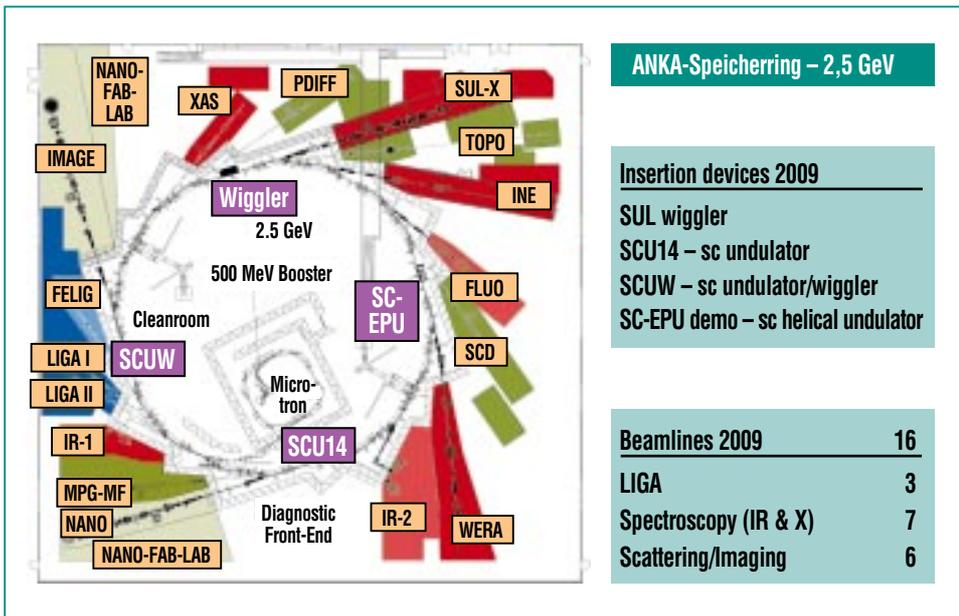
Die Elektronen emittieren die Synchrotronstrahlung auf ihrem Weg durch sogenannte Ablenk Magneten. Dort werden sie auf ihrer horizontalen Bahn durch das vertikale magnetische Feld des Ablenk Magneten von einer ansonsten geradlinigen Bahn abgelenkt und auf die Kreisbahn des Speicherringes gezwungen. Ein Elektronenpaket im Ablenk Magneten stellt sozusagen eine ultraschnell bewegte, hoch brillante Lichtquelle dar. Aus Sicht des im Laborsystem ruhenden Experimentators führt die Bewegung der Quelle zum relativistischen Dopplereffekt, d.h. zu einer Frequenzverschiebung und in letzter Konsequenz zur Emission eines Wellenlängenspektrums vom fernen infraroten bis in den harten Röntgenstrahlungsbereich hinein. Und zwar in Vorwärtsrichtung der Bewegung der Elektronen, also tangential zu seiner Umlaufbahn, und in einem sehr kleinen Raumwinkel gebündelt. Der Speicherring der ANKA hat eine Elektronenoptik-Anordnung eines so genannten achtfachen Achromat mit insgesamt 16 paarweise angeordneten Ablenk Magneten (Double Bend Achromat). Die Ablenk Magnete sind abwechselnd mit einem oder zwei Strahlports ausgestattet, aus denen die Strahlrohre mit Synchrotronstrahlung versorgt werden können.

Besonders „hochwertige“ Synchrotronstrahlung hoher Leuchtdichte wird in so genannten Wigglern und Undulatoren produziert. Das sind eine Art Achterbahnen, in denen die Elektronen in alternierenden Magnetfeldern auf eine wellenförmigen Bahn beschleunigt werden. Die auf diesem Schlingerkurs in einem Undulator von einem Elektron an benachbarten Wellenberge emittierte Strahlung interferiert miteinander, was in seinem Ergebnis im ruhenden Bezugssystem des Beobachters zur Erzeugung quasimonochromatischer Strahlung extrem hoher spektraler Leuchtdichte führt.

## ANKAs Strahllinien

Die Synchrotronstrahlung gelangt in Strahlrohren zu den Experimentierstationen der Nutzer. Die Experimentierstationen befinden sich in komfortablen Strahlenschutzhütten. Im allgemeinen wird der weiße Synchrotronstrahl zuerst in einer Optikhütte mit Blendensystemen, Filter, Spiegel, Gitter-, Multischicht- oder Kristallmonochromatoren, Röntgenlinsen etc. in gewünschter Weise konditioniert, so hinsichtlich seiner Photonenenergie, seiner Winkelverteilung und Ausdehnung, seiner Fokussierung oder seiner Kohärenzeigenschaften.

Das eigentliche Experiment findet in der Experimentierhütte statt, wo die Proben in den erforderlichen Freiheitsgraden gedreht oder positioniert und in der jeweils erforderlichen Probenumgebung, z.B. unter Vakuum, Temperatur, mechanischer, magnetischer, elektrischer Last oder konkreter chemischer Umgebung untersucht wer-



**ANKA-Speicherring – 2,5 GeV**

**Insertion devices 2009**

SUL wiggler	
SCU14 – sc undulator	
SCUW – sc undulator/wiggler	
SC-EPU demo – sc helical undulator	

**Beamlines 2009**

Beamlines 2009	16
LIGA	3
Spectroscopy (IR & X)	7
Scattering/Imaging	6

**Streuung**

Die Röntgenstreutechniken an ANKA nutzen die elastische Streuung der Strahlung an der Elektromendichteverteilung zur Bestimmung der atomaren und nanoskopischen Struktur in Festkörpern, z.B. in nanokristallinen Materialien oder in selbstorganisierten Nanostrukturen.

Sie sind optimiert auf Untersuchung von Einkristallen (SCD – Single Crystal Diffraction Strahllinie), Pulvern (P-Diff – Powder Diffraction Strahllinie), die In-situ-Untersuchung von Oberflächen, dünnen Schichten und Nanostrukturen (MPI-Strahllinie des Max-Planck-Institutes für Metallforschung und die geplante Undulatorstrahllinie NANO des ISS). Die Streumethoden erforschen statistisch Strukturkorrelationseigenschaften, die sie im reziproken Raum abbilden.

**Abbildende Röntgenmethoden**

Direkt im Ortsraum abbildende Methoden an ANKA nutzen physikalische Prinzipien der Absorption, Brechung, Fluoreszenz, Fresnel- und Braggbeugung zur Abbildung von Mikrostrukturen, Strukturveränderungen und Defekten wie Rissen, Poren, Verunreinigungen, Eigenspannungen, Ausscheidungen etc. mit räumlicher Auflösung bis in den Submikrometerbereich hinein. Aufbauend auf den Techniken der Topographie und Fluoreszenztomographie an den Messstationen TOPO und FLUO sind mit dem Bau der Strahllinie IMAGE an einem kombinierten supraleitenden Wiggler/Undulator „Wun-

**Abb. 4: Schematische Darstellung der ANKA mit ihren Beschleunigern und Strahllinien. Die dunkleren Farben markieren die bis 2006 fertig gestellten Strahllinien, die hellen Konterparts weitere bis 2009 geplanten Strahllinien.**

den können. Abb. 4 zeigt die derzeit an ANKA aufgebauten Strahllinien in dunklen Farben und die bis 2009 geplanten Strahllinien in hellen Farben, unterteilt nach den wesentlichen Methodengruppen: Spektroskopie, Streuung und abbildende Methoden und Röntgenlithographie.

Die Strahllinien innerhalb dieser Methodengruppen sind in möglichst komplementärer Weise zueinander ausgerüstet.

**Spektroskopie**

Spektroskopie an ANKA umfasst eine Gruppe experimenteller Methoden auf Grundlage der inelastischen Response der Materie auf elektromagnetische Strahlung in ANKAs Wellenlängenbereich. So überstreichen die Spektroskopie-Strahllinien den Spektralbereich im fernen und mittleren Infraroten

(IR1 und die in Konstruktion befindliche IR2), im weichen Röntgenbereich (WERA) und im harten Röntgenbereich (z.B. XAS), sind optimiert für Mikrofokusuntersuchungen zwei- oder dreidimensional auflösender Methoden, wie die Mikrofluoreszenzstrahllinie FLUO, oder besondere simultan messbarer Methodenkombinationen, für konkrete Anwendungen und besondere Probenumgebung, wie im Falle der die Umweltstrahllinie SUL, der Strahllinie für Aktinidenforschung INE, der Strahllinie WERA für die Festkörperforschung. Die von den Instituten für Nukleare Entsorgung und dem Institut für Festkörperforschung konstruierten und betriebenen Strahllinien WERA und INE wurden zum fünften Nutzertreffen im Oktober 2005 offiziell dem Nutzerbetrieb übergeben.

dulator“ weitere dreidimensional abbildende Methoden wie Mikrotomographie, Synchrotron-Laminographie, Phasenkontrastmethoden und Beugungsmikroskopie (Full-Field Micro-Diffraction Imaging) vorgesehen.

### Röntgenlithographie

Das ANKA-Lab für Mikrofertigung und -charakterisierung betreibt eine in Europa einmalige Anlage, drei Strahlrohre der Röntgentiefenlithographie integriert in eine geschlossene LIGA-Prozesskette innerhalb des Qualitätsmanagementsystems ISO 9001/2000.

LIGA steht für Lithographie, Galvanik und Abformung. Der Prozess war von Wissenschaftlern des Forschungszentrums erfunden worden [2] und seine effektive Einführung und Umsetzung eine Motivation für den Bau der Synchrotronanlage ANKA.

Die Mikrofertigung am Forschungszentrum ist spezialisiert auf Nicht-Silizium-Materialien – Keramik, Metalle und Polymere. Mit dem LIGA-Verfahren hergestellte Komponenten und Systeme finden Anwendung in der Mikrooptik und Nanophotonik, Mikro- und Nanofluidik und in neuartigen Hochfrequenzkomponenten für die drahtlose Informationsübertragung. Eine herausragende Anwendung für die Synchrotrongeinschaft selbst sind die Produktentwicklungen röntgenoptischer Linsensysteme, welche eine sehr effiziente Mikrofokussierung von Röntgenstrahlung erlauben und u.a. für röntgenmikroskopische Abbildungsverfahren wie die Mikrofluoreszenzanalyse am Synchrotron und im Labor Anwendung findet.

### Entwicklung von Synchrotrontechnologie an ANKA

An ANKA werden Undulatoren auf Basis von innovativen Konzepten des Einsatzes von Supraleitertechnologie des Instituts für Technische Physik entwickelt [3-5]

Mit dieser Technologie können alternierende Magnetfelder kurzer Periode weniger Millimeter und hoher Feldstärke bis zu 1,4 Tesla mit Hilfe von supraleitenden Wicklungen mit Stromstärken von ca. 1000 Ampere realisiert werden. ANKA ist auf diesem Gebiet in strategischer Kooperation mit dem Unternehmen ACCEL Instruments GmbH derzeit weltweit Technologieführer und testet erfolgreich den ersten supraleitenden Undulator in einem SynchrotronSpeicherring (Abb. 5).

Der Einsatz supraleitender Undulatoren der an ANKA entwickelten Technologie in Speicherringen mittlerer Energiebereiche zwischen ca. 2 bis 3 GeV erlaubt auch an solchen kosteneffizienten Synchrotronanlagen, wie sie derzeit weltweit überwiegend gebaut werden, die Emission von hochbrillanter Undulatorstrahlung mit Photonenenergien im für die Materialforschung wesentlichen harten Röntgenbereich. Dieser Bereich war bisher nur Undulatoren an im Vergleich kostenintensiven Hochenergiemaschinen von größer 6 GeV vorbehalten, wie man sie an der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF in Grenoble oder PETRA am DESY in Hamburg findet.

Neben der Undulatortechnologie entwickelt ANKA erfolgreich das

Konzept der Produktion von Infrarotstrahlung an der Kante des Magnetfeldes beim Eintritt der Elektronenpakete in den Ablenkmagneten. Solche Kantenstrahlung zeigt im Bereich der Infrarotstrahlung einige Vorteile gegenüber konventioneller, im Ablenkmagnet entstehender Synchrotronstrahlung, insbesondere eine willkommene Bündelung. Über eine zusätzliche Reduzierung der Ausdehnung der Elektronenpakete im Speicherring (low alpha mode) und damit der Pulslängen der gepulsten Strahlung auf ca. 1 Pikosekunde kann kohärente Kantenstrahlung produziert werden, mit einem Intensitätsgewinn um mehr als fünf Größenordnungen im fernen IR zwischen  $65 \text{ cm}^{-1}$  und  $1 \text{ cm}^{-1}$ , einem Wellenlängenbereich, der auch als THz-Fenster bekannt ist [6]. Mit der Entwicklung innovativer Messtechnik wie der Ellipsometrie und der Nahfeldmikroskopie

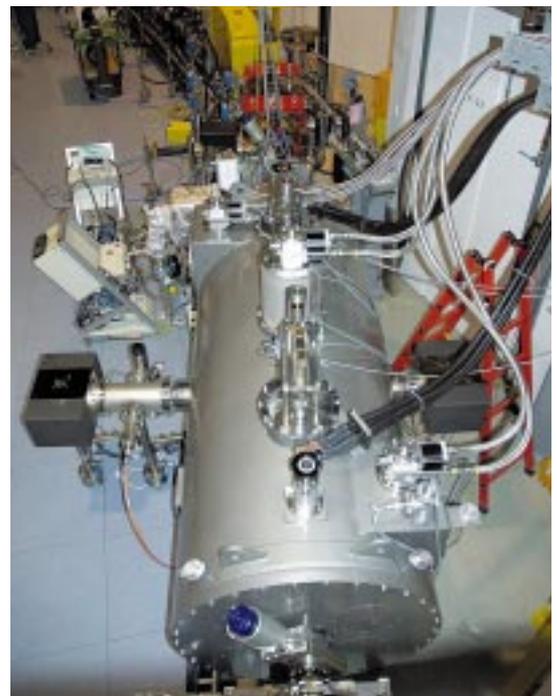


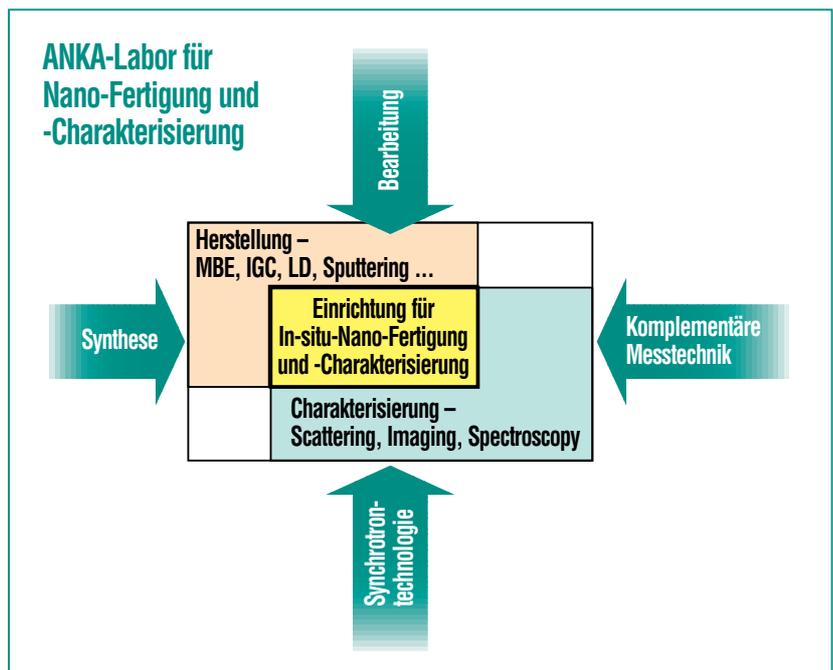
Abb. 5: Supraleitender Undulator an ANKA.

an den Infrarot-Strahllinien in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart begibt sich ANKA auf den Weg zu einem der weltweit führenden Zentren für Synchrotron-Infrarotmesstechnik.

### Ausblick

Mittelfristig wird sich ANKA im Nutzerbetrieb auf den Wissenschaftsfeldern der fünf ANKA-Labors etablieren.

Ein Schwerpunkt der weiteren instrumentellen Entwicklungen an den Strahlrohren der Analytik und Materialforschung wird die Integration von Herstellungsverfahren und Prozessierungstechnologien sein, mit dem Ziel von In-situ-Untersuchungen zur Evolution von Struktur und Dynamik der Proben in Wechselwirkung mit technologischen Prozessen der Synthese, des Wachstums, der Selbststrukturierung, der mechanischen Zuverlässigkeit und der thermischen Stabilität z.B. von Mikrosystemen und Nanomaterialien unter Last oder von Beschichtungen und Katalysatoren in unterschiedlicher chemischer Umgebung sein (Abb. 6).



**Abb. 6: Schematische Darstellung der Ausrichtung des ANKA-Labors für Nano-Fertigung und -Charakterisierung auf die Integration komplementärer Technologien an ANKA.**

Für die langfristige Strategie erarbeitet ANKA ein Konzept der Anlage als Testbett für innovative Synchrotrontechnologien wie der supraleitenden Undulator-technologie für Freie Elektronenlaser und der Erweiterung der ANKA um KARL – dem Testbett eines Karlsruher Energy Recovering Linacs.

Im Juni 2005 wurde ANKA von einer internationalen Gutachterkommission der öffentlichen Forschung und der Industrie umfassend und erfolgreich evaluiert: die Synchrotronanlage, die Qualität ihres Nutzerbetriebes, die wissenschaftlichen Ergebnisse, die zukünftigen Vorhaben, die Strategie und die gesetzten Ziele.

### Literatur

- [1] Forschungszentrum Karlsruhe Nachrichten 32, 4/2000
- [2] E. W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagemann, A. Maner, D. Münchmeyer, *Microelectronic Engineering* (1986), 53-56
- [3] H. O. Moser, B. Krevet, H. Holzapfel, *German Patent DE 4101094*, Research Center Karlsruhe
- [4] R. Rossmannith, U. Schindler, *German Patent No. 103 58 225*
- [5] B. Kostka, R. Rossmannith, M. Hagelstein, T. Baumbach, A. Bernhard, M. Weißer, E. Steffens, „Generation of X-ray radiation in a storage ring by a superconductive cold-bore in-vacuum undulator“ *Physical Review Letters*, 2005, in print
- [6] A.-S. Müller, I. Birkel, B. Gasharova, E. Huttel, R. Kubat, Y.-L. Mathis, D.A. Moss, W. Mexner, R. Rossmannith, M. Wuensch, P. Wesolowski, F. Perez, M. Pont, C.J. Hirschmugl, „Far infrared coherent synchrotron edge radiation at ANKA“, *Proceedings of the 2005 Particle Accelerator Conference, Knoxville, 2005*

# Infrarot-Ellipsometrie bei ANKA

C. Bernhard, A. Boris, B. Keimer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung; Y. L. Mathis, ISS

Die Methode der Ellipsometrie wurde bereits im Jahre 1887 von Paul Drude entwickelt und erfolgreich angewandt zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Metallen und Isolatoren [1]. Das Prinzip der Ellipsometrie ist in Abb. 1 skizziert und beruht auf einer Bestimmung der Änderung des Polarisationszustandes. Das einfallende Licht ist linear polarisiert, während das reflektierte Licht im allgemeinen elliptisch polarisiert ist. Aus der gemessenen Elliptizität lässt sich sehr präzise und direkt die komplexe optische Antwortfunktion (die dielektrische Funktion  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2$ ) einer Probe ableiten. Es sind also weder eine Kramers-Kronig-Transformation noch Referenzmessungen zur Bestimmung der absoluten Intensität des reflektierten Lichtes erforderlich, welche bei konventionellen Reflektions- und Transmissionsmessungen die Hauptfehlerquellen darstellen.

Heute ist die Ellipsometrie eine weit verbreitete Methode mit viel-

fältigen Anwendungen auch im industriellen Bereich, wo sie insbesondere zur effizienten und zerstörungsfreien Charakterisierung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von dünnen Schichten eingesetzt wird. Der genutzte Spektralbereich erstreckt sich jedoch nur vom nahen Infrarot (NIR) über das Sichtbare bis hin zum Ultraviolett, d.h. von etwa 0,5-8 eV. Die mangelnde Brillanz (Photonenfluss pro Raumwinkel, Bandbreite und Quellfläche) der konventionellen Lichtquellen bei niedrigeren Photonenergien hat den Einsatz der Ellipsometrie im mittleren und fernen Infrarot (MIR und FIR) weitgehend verhindert. Erst der Einsatz von Synchrotronstrahlquellen, welche eine bis zu tausendfach höhere Brillanz aufweisen, hat in den letzten Jahren zu entscheidenden Fortschritten in der Infrarot-Ellipsometrie geführt [2]. Unserer Gruppe am MPI-FKF begann 1995 mit dem Bau eines Infrarot-Ellipsometers an der National Synchrotron Light

Source (NSLS) in Brookhaven, USA. Seit 2001 konnten wir diese Aktivitäten am Infrarotstrahlrohr bei ANKA fortsetzen und perfektionieren, um äußerst präzise Messungen der dielektrischen Funktion selbst an vergleichsweise kleinen Einkristallen verschiedenster Materialien durchzuführen.

Den Schwerpunkt unserer Untersuchungen bilden die optischen Eigenschaften der Kuprat-Hochtemperatur-Supraleiter (HTSL), welche im Jahre 1986 von Bednorz und Müller entdeckt wurden (Nobelpreis 1987). Unser Interesse gilt aber auch verwandten Oxiden, bei denen starke Korrelationseffekte der Ladungsträger sowie konkurrierende starke Wechselwirkungen zu ungewöhnlichen elektromagnetischen Eigenschaften führen. Im Folgenden geben wir einen Überblick über die wissenschaftlichen Highlights.

Die Supraleitung ist ein makroskopisches Quantenphänomen, bei welchem die beweglichen Elek-

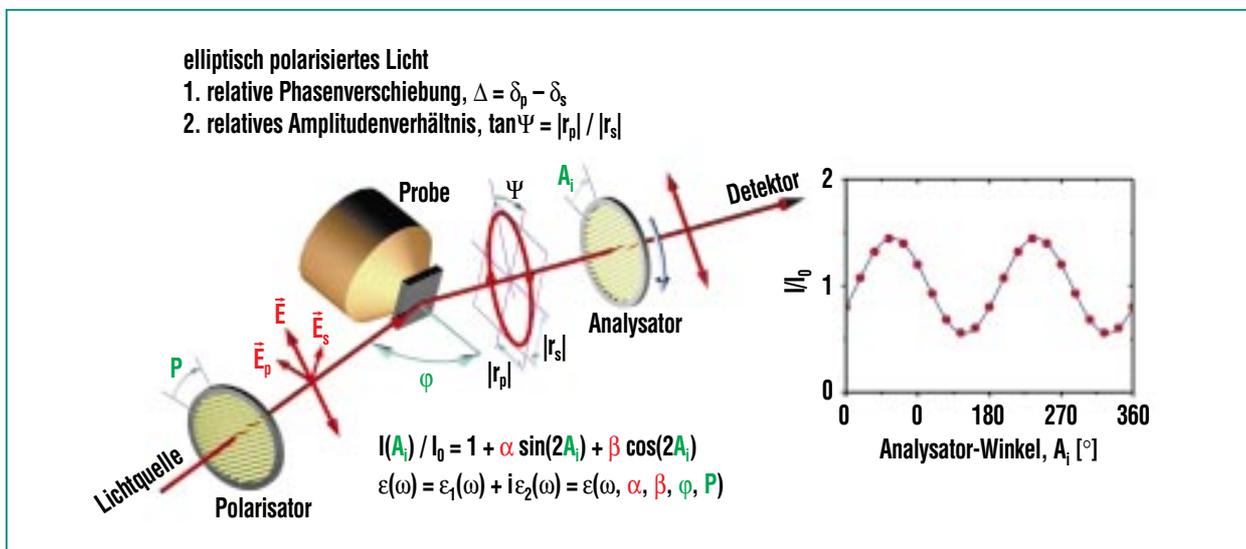


Abb. 1: Skizze des Versuchsaufbaus bei ellipsometrischen Messungen. Im ferninfraroten Spektralbereich wird als Lichtquelle Synchrotronstrahlung verwendet.

tronen eines Metalls unterhalb einer kritischen Temperatur sogenannte Cooper-Paare bilden und in einem gemeinsamen Grundzustand „kondensieren“. Die Paarbildung ist erforderlich, da nur Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) den gleichen Zustand einnehmen können, während dies für Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) wie Elektronen verboten ist (Pauli-Prinzip). Dieser Paarbildung wirkt jedoch die elektrostatische Abstoßung der Elektronen entgegen.

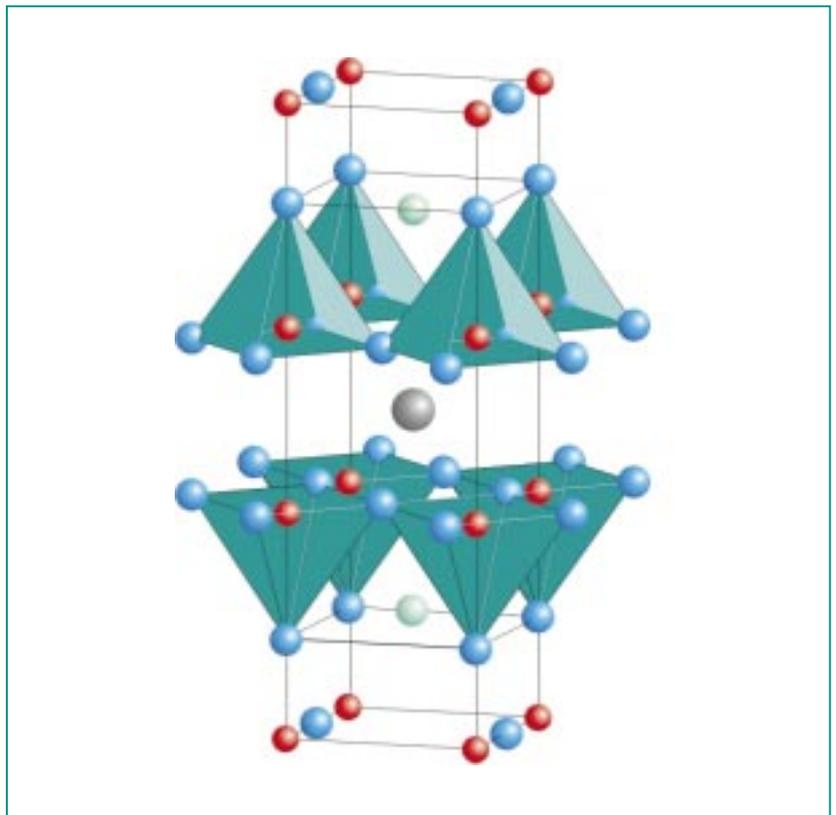
Für konventionelle Supraleiter basiert der Paarbildungsmechanismus auf der Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen (Phononen) der positiv geladenen Atomkerne, welche durch die sogenannte BCS-(Bardeen-Cooper-Schrieffer)-Theorie beschrieben wird. Im Falle der Hochtemperatursupraleiter ist jedoch zweifelhaft, ob die Elektron-Phonon-Wechselwirkung stark genug ist, um deren extrem hohe Sprungtemperatur zu erklären. Im Rahmen des konventionellen BCS-Modells werden deshalb alternative Wechselwirkungen diskutiert, wie z.B. mit den Spinanregungen der Elektronen. Daneben gibt es aber auch eine Reihe unkonventioneller Modelle, die sich grundlegend von den BCS-artigen unterscheiden. Einer einflussreichen Klasse von Modellen liegt die Idee zugrunde, dass der Paarbildungsmechanismus nicht in einer anziehenden Wechselwirkung der Elektronen zu suchen ist, sondern vielmehr in einer abstoßenden Wechselwirkung, welcher nur die ungepaarten Ladungsträger, nicht aber die Cooper-Paare unterliegen. Das Vermeiden einer abstoßenden

Wechselwirkung führt hier zu einem Gewinn an kinetischer Energie und liefert damit den Anreiz zur Paarbildung.

Die Relevanz dieser Theorien lässt sich mittels optischer Untersuchungen überprüfen. Die vorhergesagten Veränderungen der optischen Spektren sind aber extrem klein. Es bedarf deshalb besonders präziser ellipsometrischer Messungen. Eindeutige Rückschlüsse auf eine anomale Änderung der kinetischen Energie der Ladungsträger sind aber nur möglich, wenn die optischen Spektren über einen sehr weiten Energiebereich vom fernen Infrarot bis ins

Sichtbare vorliegen. Insbesondere bei niedrigen Energien im Bereich des mittleren und fernen Infrarot waren die präzisen ellipsometrischen Messungen nur mit Hilfe des Infrarot-Ellipsometers an der ANKA Synchrotron-Strahlquelle durchführbar.

Einer eingehenden Diskussion der experimentellen Daten sei zunächst vorangestellt, dass die elektronischen Eigenschaften der Kuprat-HTSL sehr stark anisotrop sind. Wie in Abb. 2 am Beispiel der Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  skizziert, bilden diese Materialien eine Schichtstruktur, in der metallische  $\text{CuO}_2$ -Ebenen durch andere Metalloxidschichten getrennt sind, die elektrisch nahezu isolierende Eigen-

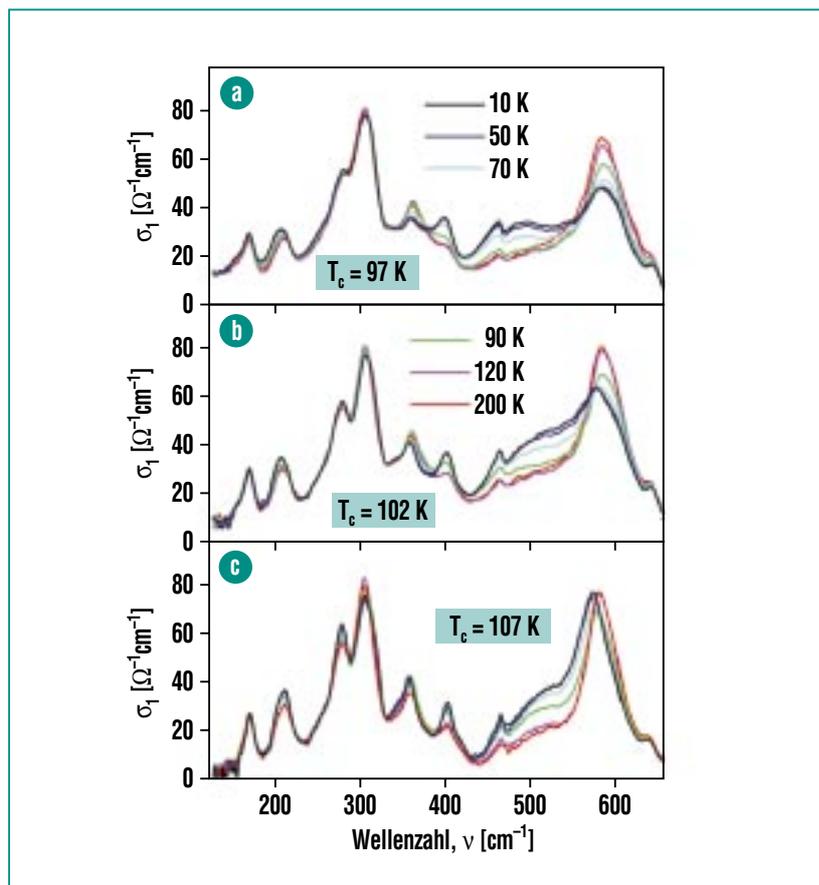


**Abb. 2: Kristallstruktur des Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (rot = Kupfer, blau = Sauerstoff, grau = Yttrium, grün = Barium).**

schaften aufweisen. Die HTSL verhalten sich folglich entlang der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen wie Metalle, während die optische Antwort senkrecht dazu der eines Isolators ähnlich ist.

Bezüglich der Ladungsträgerdynamik parallel und senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen haben unsere ellipsometrischen Messungen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen geführt. Aus der optischen Antwort entlang der metallischen  $\text{CuO}_2$ -Ebenen ergeben sich keine Hinweise auf einen durch die Supraleitung induzierten Gewinn an kinetischer Energie, welcher im Sinne eines unkonventionellen Paarbildungsmechanismus interpretiert werden könnte [3]. Ganz anders verhält es sich für die Richtung senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen, wo sich sehr deutliche Hinweise auf einen Zuwachs an kinetischer Energie ergeben [4]. Die relevanten Veränderungen sind in Abb. 3 am Beispiel der optischen Spektren der Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  dargestellt. Neben einigen Maxima in der optischen Leitfähigkeit, welche infrarot-aktiven Phononen zugeordnet werden können, bildet sich in den Spektren unterhalb der kritischen Sprungtemperatur  $T_c$  ein zusätzliches Maximum aus (siehe Pfeil). Eine detaillierte Datenanalyse ergibt, dass diese anomale Mode den entscheidenden Beitrag zum Gewinn an kinetischer Energie liefert [5].

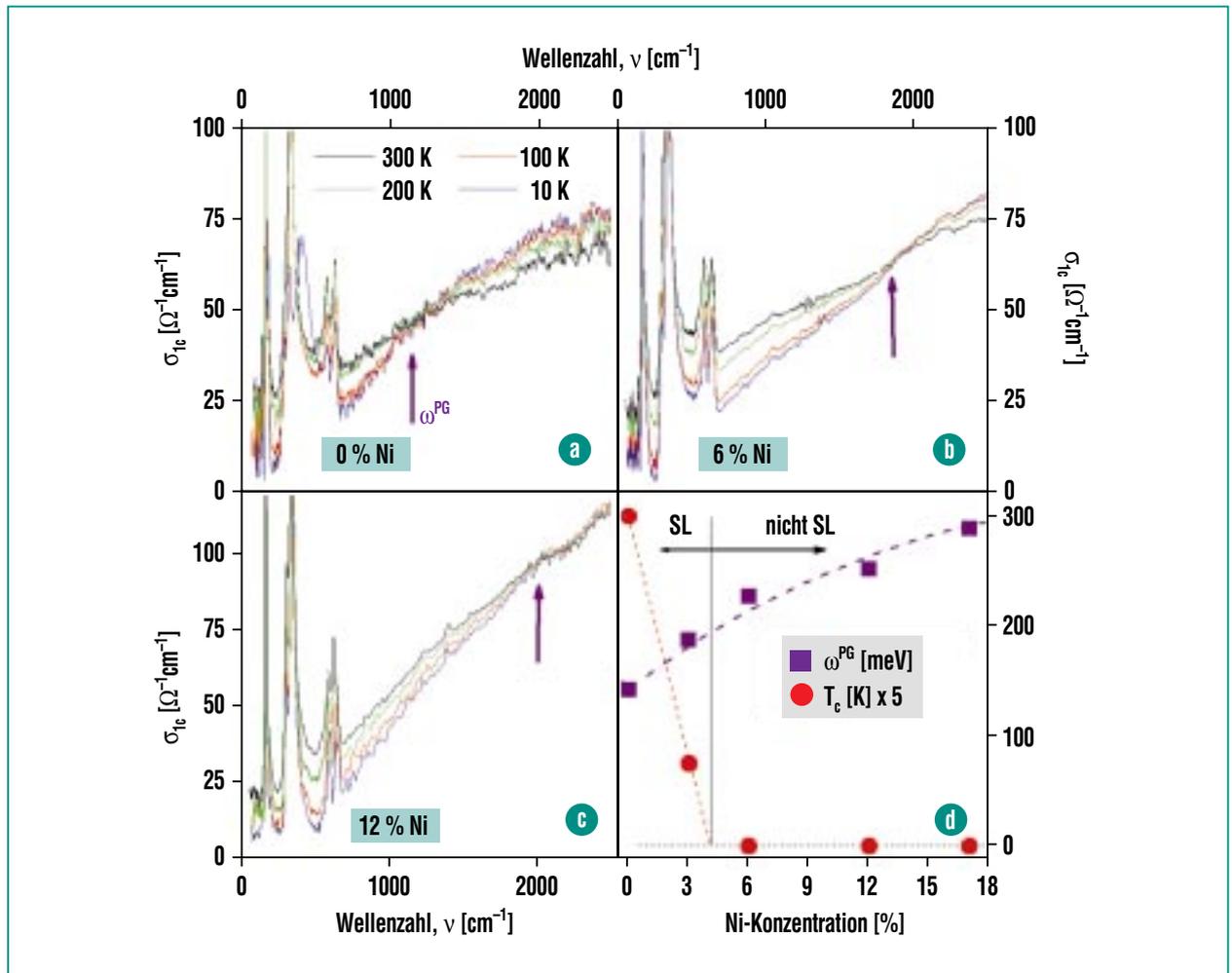
Unsere Ergebnisse legen es nahe, dass der Schlüssel zum Verständnis der Kuprat-HTSL in der ungewöhnlichen elektronischen Kopplung zwischen den  $\text{CuO}_2$ -Schichten zu finden sein könnte. Entsprechend groß ist das Inter-



**Abb. 3: Leitfähigkeit senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Schichten des Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  für unterschiedliche Sprungtemperaturen  $T_c$  [4].**

esse an den optischen Eigenschaften der HTSL senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen. In diesem Zusammenhang sind auch die infrarot-aktiven Phononenmoden und deren zugehörige Eigenvektoren (diese beschreiben, welche Ionen wie stark und in welche Richtung ausgelenkt werden) von großem Interesse. So haben wir eingehende Untersuchungen der infrarot-aktiven Phononmoden an mehreren Verbindungen der HTSL durchgeführt und diese mit theoretischen Berechnungen verglichen [6]. Auch das ungewöhnliche Verhalten der elektronischen Antwort im Normalzustand wurde von uns einge-

hend untersucht. Abb. 4a zeigt die optischen Spektren eines  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ -Einkristalls mit  $T_c = 65\text{K}$ . Man erkennt recht deutlich eine partielle Unterdrückung der optischen Leitfähigkeit unterhalb der Frequenz  $\omega^{\text{PG}}$ , die durch einen Pfeil markiert ist. Ein solches Verhalten ist charakteristisch für die Bildung einer Energielücke, die in konventionellen Supraleitern im supraleitenden Zustand auftritt. Die Spektren in Abb. 4a belegen aber, dass sich diese Energielücke bereits weit oberhalb von  $T_c = 65\text{K}$  ausbildet. Der Ursprung dieser partiellen Energielücke im Normalzustand (der sogenannten Pseudo-



**Abb. 4:** a-c) Optische Leitfähigkeit senkrecht zu den  $\text{CuO}_2$ -Schichten des Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  mit verschiedenen Konzentrationen von Ni-Fehlstellen. d) Supraleitende Sprungtemperatur und Frequenz der Pseudo-Energielücke als Funktion der Ni-Konzentration [7].

energielücke) ist bislang ungeklärt und Gegenstand kontroverser Diskussionen. Der wohl einflussreichsten Theorie zufolge bilden sich supraleitende Paare bereits bei sehr hohen Temperaturen weit oberhalb des makroskopisch gemessenen Übergangs. Über einen weiten Temperaturbereich hinweg verhindern jedoch thermisch angeregte Phasenfluktuationen einen makroskopisch kohärenten supraleitenden Zustand.

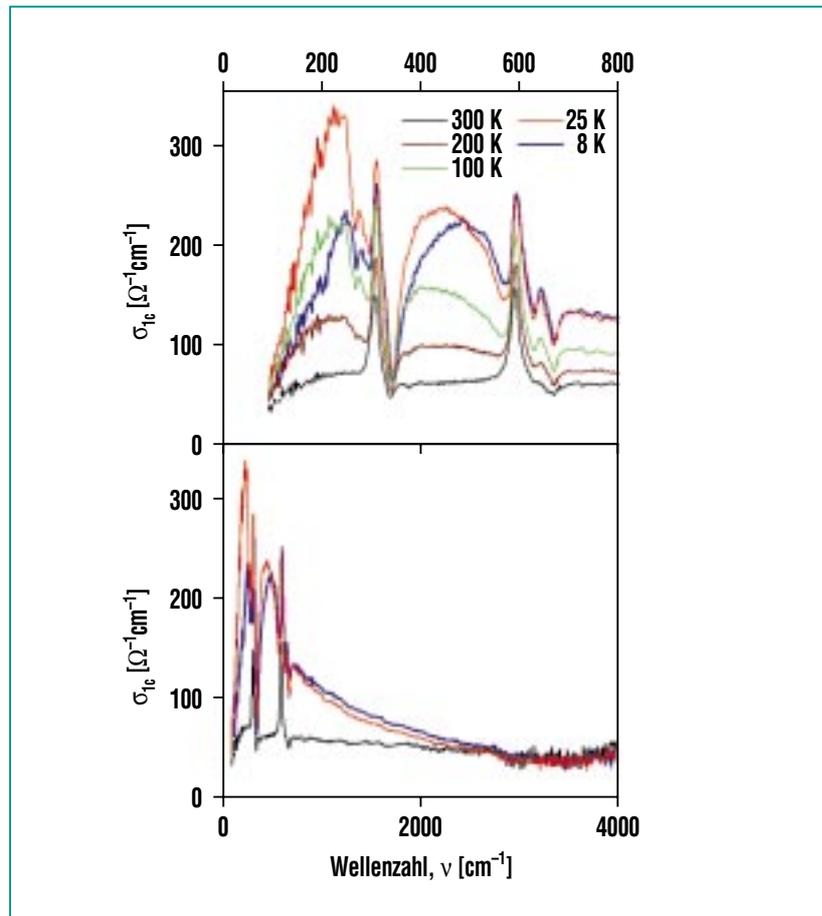
Um diese Theorie zu überprüfen, haben wir ellipsometrische Messungen an Einkristallen durchgeführt, in denen die Supraleitung durch eine sehr hohe Konzentration von Ni-Defekten vollständig unterdrückt ist [7]. Der oben beschriebenen Theorie zufolge erwartet man deshalb auch eine entsprechende Unterdrückung der Energielücke in den optischen Spektren. Im Gegensatz dazu beobachten wir mit zunehmender Ni-Konzentration ein starkes An-

wachsen der Pseudoenergielücke, deren Energieskala,  $\omega^{\text{PG}}$ , sich nahezu verdoppelt (siehe Abbildungen 4 (b)-(d)). Ein solches Verhalten ist nur schwerlich mit dem oben beschriebenen Modell in Einklang zu bringen. Es deutet eher darauf hin, dass die Pseudoenergielücke durch eine konkurrierende Wechselwirkung verursacht wird, die durch die Unterdrückung der Supraleitung noch verstärkt wird [7].

Neben den Kuprat-HTSL untersuchten wir auch verwandte Oxi-

de mit stark korrelierten Ladungsträgern, wie  $\text{SrFeO}_3$  [8] und  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [9]. In beiden Verbindungen konnten wir ein interessantes Wechselspiel zwischen Magnetismus und Ladungsträgerdynamik beobachten. In Abb. 5 wird am Beispiel von  $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$  gezeigt, dass der magnetische Ordnungsübergang bei  $T_N = 20$  K zu überraschend großen Veränderungen der optischen Leitfähigkeit führt, die sich zudem über eine große Energieskala erstrecken. Auch in diesem Fall gibt es Anzeichen dafür, dass konkurrierende Wechselwirkungen und daraus resultierende nahezu entartete Grundzustände mit sehr unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften eine wichtige Rolle spielen.

Ein weiterer, thematisch verwandter Schwerpunkt sind Heterostrukturen und Übergitter bestehend aus dünnen Schichten von Kuprat-HTSL wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_c = 92$  K) und Ferromagneten wie  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $T^{\text{curie}} = 240$  K) oder  $\text{SrRuO}_3$  ( $T^{\text{curie}} = 165$  K) [10]. Von besonderem Interesse ist hier die konkurrierende Wechselwirkung zwischen Supraleitung und Ferromagnetismus, die bekanntermaßen zur Bildung komplexer Ordnungsparameter mit neuartigen Quanteneigenschaften führen kann. Eine solche Verknüpfung von magnetischen und elektrischen Eigenschaften ist besonders im Hinblick auf Anwendungen im Bereich der Spinelektronik (Spintronik) von großem Interesse. Im Vordergrund unserer Untersuchungen bei ANKA stehen allerdings die grundlegenden strukturellen und elektronischen Eigenschaften, welche zunächst untersucht, kontrolliert und verstanden werden müssen.



**Abb. 5: Optische Leitfähigkeit von  $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$  in verschiedenen Temperatur- und Frequenzbereichen [9].**

Die oben zitierten Beispiele belegen zum einen, wie komplex und reichhaltig die elektronischen Eigenschaften der Kuprat-HTSL und verwandter Oxide mit stark korrelierten Ladungsträgern sind. Sie zeigen aber auch, dass präzise optische Messungen der elektronischen Eigenschaften durchaus zu signifikanten Fortschritten beim Verständnis dieser Materialien beitragen können.

In naher Zukunft sind neben der Verbesserung und Perfektionierung des bestehenden Infrarot-Ellipsometers folgende Projekte geplant:

- 1) Eine Erweiterung des Spektralbereichs der ellipsometrischen Messungen hin zu sehr niedrigen Energien durch die Nutzung der seit kurzem verfügbaren kohärenten Synchrotronstrahlung. Erste vielversprechende Testmessungen wurden bereits durchgeführt.
- 2) Die Entwicklung eines Infrarot-Ellipsometers für Messungen in hohen Magnetfeldern (zunächst bis 9 Tesla). Entsprechende Vorarbeiten mit einem Laborinstrument werden derzeit am MPI-FKF geleistet.

## Literatur

- [1] P. Drude,  
*Ann. Phys.* 39, 481 (1890)
- [2] C. Bernhard, J. Humlíček, B. Keimer,  
*Thin Solid Films* 455-456, 143 (2004);  
R. Henn, C. Bernhard, A. Wittlin,  
M. Cardona, S. Uchida,  
*Thin Solid Films* 313-314, 643 (1998)
- [3] A.V. Boris, N.N. Kovaleva, T. Holden,  
O.V. Dolgov, C.T. Lin, B. Keimer,  
C. Bernhard,  
*Science* 304, 708 (2004)
- [4] A. Boris, D. Munzar, N.N. Kovaleva,  
B. Liang, C.T. Lin, A. Dubrovka,  
A.V. Pimenov, T. Holden, B. Keimer,  
Y.L. Mathis, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. Lett.* 89, 277001 (2002)
- [5] D. Munzar, T. Holden, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. B* 67, 020501 (2003)
- [6] N.N. Kovaleva, A.V. Boris, T. Holden,  
C. Ulrich, J.L. Tallon, D. Munzar,  
A.M. Stoneham, B. Liang, C.T. Lin,  
B. Keimer, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. B* 69, 054511 (2004)
- [7] A.V. Pimenov, A.V. Boris, Li Yu,  
V. Hinkov, Th. Wolf, J.L. Tallon,  
B. Keimer, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. Lett.* 94, 227003 (2005)
- [8] A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard,  
A. Boris, A. Pimenov, A. Maljuk,  
C.T. Lin, C. Ulrich, B. Keimer,  
*Phys. Rev. Lett.* 92, 037202 (2004)
- [9] C. Bernhard, A.V. Boris,  
N.N. Kovaleva, G. Khaliullin,  
A. Pimenov, D.P. Chen, C.T. Lin,  
B. Keimer,  
*Phys. Rev. Lett.* 92, 167003 (2004)
- [10] T. Holden, H.U. Habermeier,  
G. Cristiani, A. Golnik, A. Boris,  
A. Pimenov, J. Humlíček,  
O. Lebedev, G. Van Tendeloo,  
B. Keimer, C. Bernhard,  
*Phys. Rev. B* 69, 064505 (2004)

# Ortsaufgelöste Mikro-Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen eines uranreichen Sediments

M. A. Denecke INE; K. Janssens, University of Antwerp, Belgium; R. Simon, ISS, V. Nazmov, IMT; U. Noseck, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS)

## Einleitung

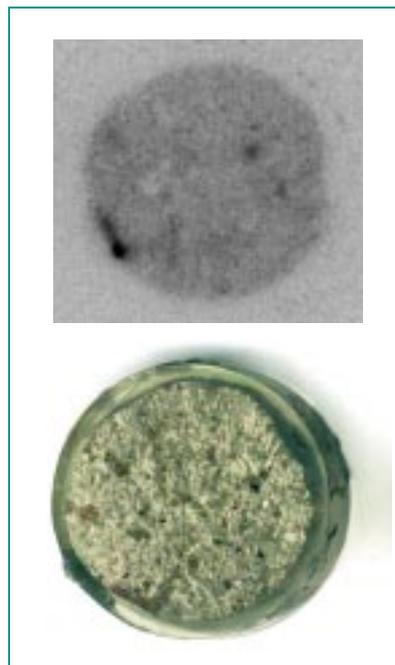
Wir haben die Elementverteilung in einem uranreichen Sediment mittels ortsaufgelöster Mikro-Röntgenfluoreszenz ( $\mu$ -XRF) bestimmt, mit dem Ziel, ein besseres Verständnis der Mechanismen zu gewinnen, die zu der Immobilisierung von Uran im Sediment während seiner Diagenese führen. Solche Informationen unterstützen die Entwicklung eines theoretischen Verständnisses zur Beschreibung des geochemischen Verhaltens der Radionuklide und ihres Transports in der Geosphäre. Untersuchungen an sogenannten natürlichen Analoga – wie der Urananreicherung in Sedimenten, wie dem hier untersuchten – erlauben die Validierung von Modellen, die für die Sicherheitsanalyse über sehr lange Zeiträume eines Endlagers für radioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen eingesetzt werden. In dieser Studie sollte festgestellt werden, ob Uran bevorzugt mit bestimmten Elementen assoziiert vorkommt.

Die  $\mu$ -XRF-Messungen erfolgten in konfokaler Geometrie. Diese Geometrie erlaubt, die lokale elementare Zusammensetzung von spezifizierten Probenvolumina zu bestimmen und dadurch tomographische Querschnitte zu gewinnen und die dreidimensionale Verteilung von Elementen in Spurnkonzentrationen abzubilden [1]. Diese Studie ist eine Fortsetzung von Experimenten, die am HASYLAB am Strahlrohr L begonnen wurden [2]. Hier wurde für einen Teil der Messungen durch die Anwendung von neuartigen planaren refraktiven Linsen zur Fo-

kussierung des Röntgenlichts eine hohe Ortsauflösung erzielt [3].

## Das uranreiche Sediment

Die Sediment-Probe stammt aus Ruprechtov, das im Nordwest-Teil der Tschechischen Republik liegt und geologisch zum tertiären Sokolov-Becken innerhalb des Ohregrabens südlich des Erzgebirges gehört [4]. Das tertiäre Sediment weist einen sandigen, braunkohle- und tonhaltigen Horizont mit anomal hohen Uran-Konzentrationen auf. Dieser Horizont liegt über einem gering wasserdurchlässigen Kaolin(Ton)-Horizont. Die Probe ist ein Kreisabschnitt eines Bohrkerns

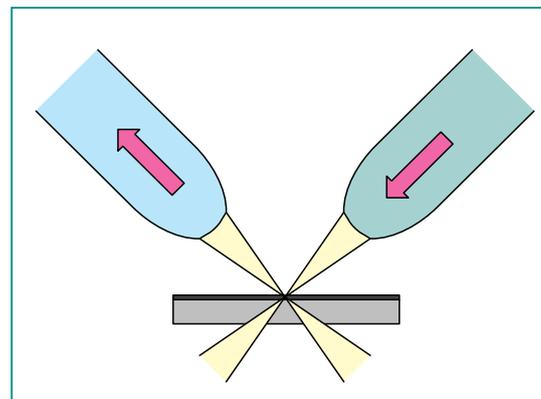


**Abb. 1: Die Bohrkern-Probe eingebettet im Epoxyharz (unten) und zugehörige autoradiographische Aufnahme (oben), in der die dunkleren uranreichen Bereiche deutlich sichtbar sind. Der Bohrkerndurchmesser beträgt 19,5 mm.**

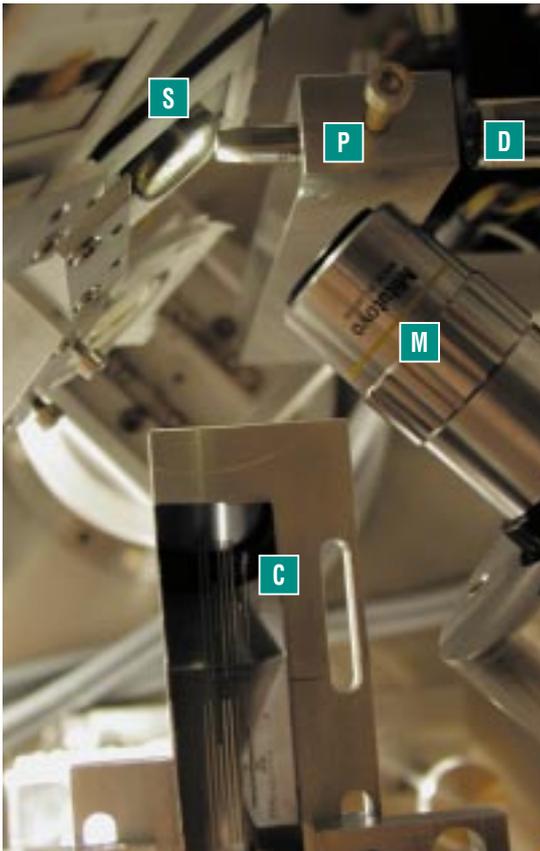
mit knapp 20 mm Durchmesser des uranreichen Horizonts aus circa 34,5 m Tiefe (siehe Abb. 1). Uranreiche Bereiche sind in der autoradiographischen Aufnahme der Probe deutlich sichtbar. Eine quantitative Auswertung dieser Aufnahme zeigt, dass die dunklen Bereiche bis zu 150 ppm Uran enthalten. Die geochemischen Bedingungen in dieser Tiefe sind reduzierend. Das Uran ist vierwertig [2]. Verschiedene Uran-Mineralen wurden in diesem Horizont identifiziert: Ningyotit ( $\text{CaU}[\text{PO}_4]_2$ ), Trisramit ( $(\text{Ca,U,Fe})(\text{PO}_4,\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Uraninit ( $\text{UO}_2\cdot x$ ) und uranhaltiges Monazit ( $(\text{U,Ln,Y})\text{PO}_4$ ) [4].

## Der konfokale Aufbau

Eine schematische Skizze des konfokalen Aufbaus ist in Abb. 2 dargestellt. Der konfokale Aufbau besteht aus einer Optik zur Fokussierung der einfallenden Quellenstrahlung und einer kollimierenden Optik, die das zu detektierende ausgehende Signal bündelt. Das Fokolvolumen wird durch die Kreuzvolumina des fokussierten einfallenden Strahls und der kollimierten austretenden Fluoreszenzemission der Probe definiert.



**Abb. 2: Schematische Darstellung des konfokalen Aufbaus.**



**Abb. 3: Fotografie des experimentellen konfokalen Aufbaus. S = Probe; C = CRL-Array; P = Polykapillare-Halblinse; D = Detektor; M = Mikroskop.**

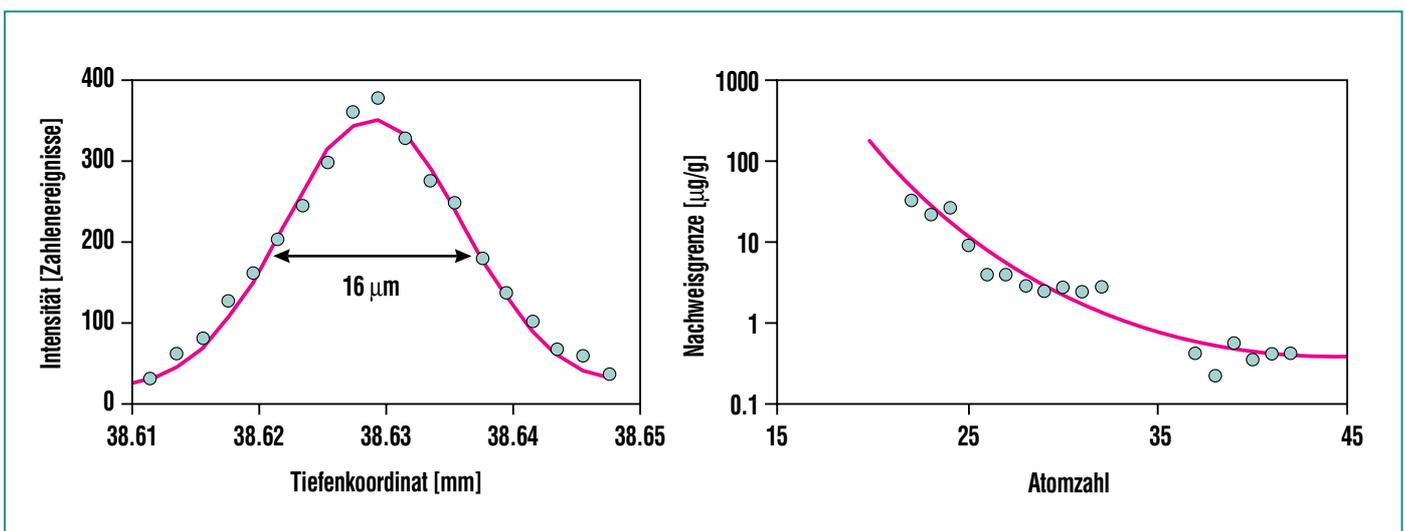
Eine photographische Aufnahme des experimentellen Aufbaus ist in Abb. 3 gezeigt. Als fokussierende Optik haben wir eine Röntgen-Halblinse (X-ray Optics Systems, Albany, NY, US) und ein CRL-Array (C; Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Mikrostrukturtechnik; FZK-IMT) verwendet. Die polykapillare Halblinse oder CRL fokussiert das einfallende Röntgenlicht zu einem runden Strahlfleck mit 20  $\mu\text{m}$  Durchmesser bzw. zu einem  $5 \times 2 \mu\text{m}^2$  (HxV) Strahlfleck am Probenort. Eine kurze polykapillare Röntgen-Halblinse (P) ist vor dem Si(Li)-Detektor (D) installiert. Diese Linse fungiert als tiefenselektiver Kollimator, der die von der Probe (S) ausgesandte Fluoreszenzstrahlung bündelt. Ein fernsteuerbares Mikroskop (M) hilft bei der Probenpositionierung. Die Probe ist auf einem x,y,z-Positioniersystem montiert, zum Rastern der Probe und zur Bewegung der Probe durch das Fokalvolumen. Serien von tomographischen Querschnittsaufnahmen werden gewonnen durch Rastern der Probe

in x- und y-Richtungen bei verschiedenen Tiefen, d. h. bei verschiedenen Positionen der Probe in z-Richtung des Fokalvolumens.

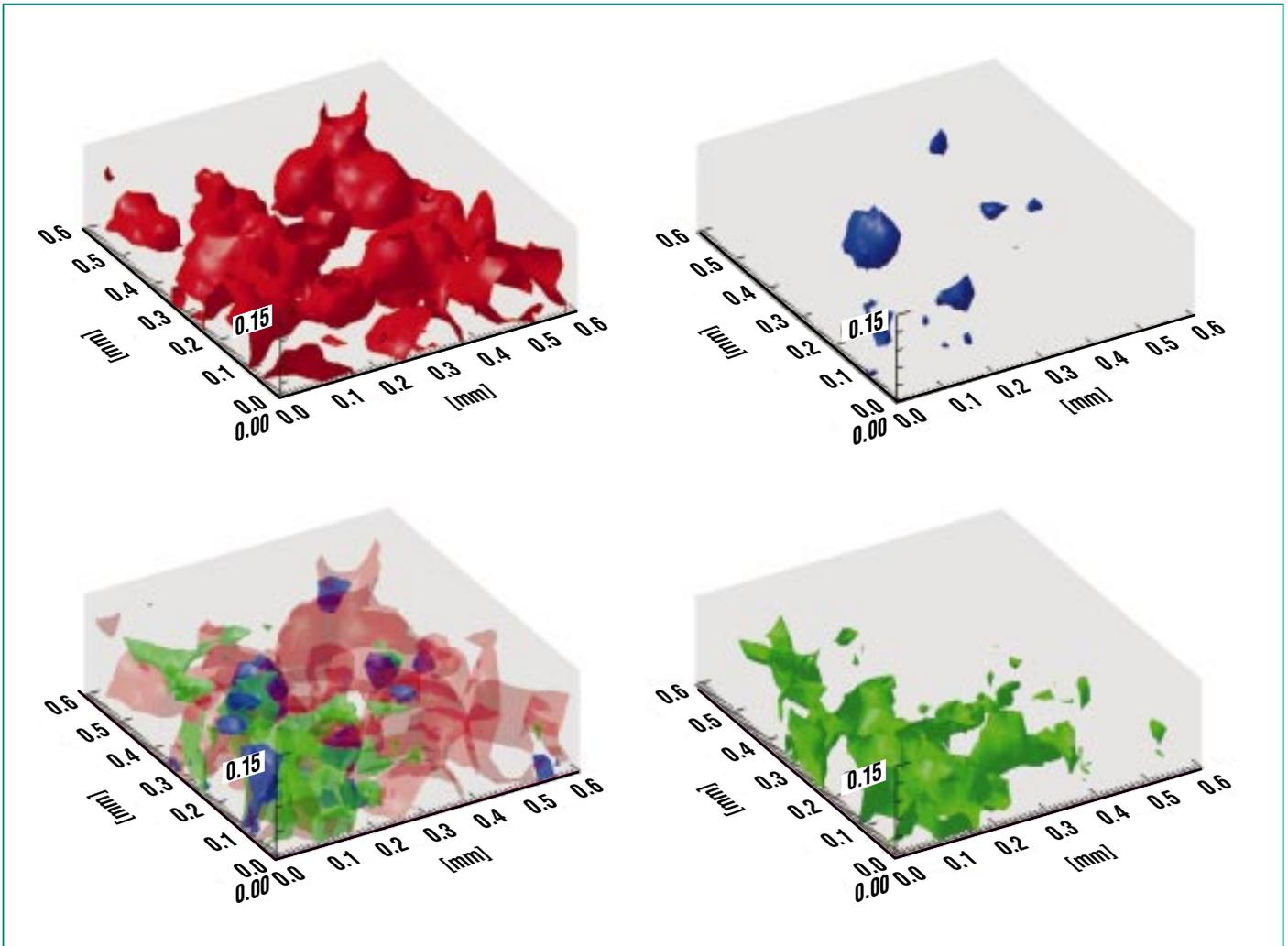
Durch die Messung der Fluoreszenz eines dünnen Glasstandards (National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material, NIST SRM 613) beim Durchqueren des Fokalvolumens wurde die Tiefenauflösung des Aufbaus auf circa 16  $\mu\text{m}$  im Energiebereich 10-15 keV bestimmt (Abb. 4, links). Die Nachweisgrenzen, gemessen mit dem NIST SRM 613 Standard für die Elemente des Periodensystems zwischen Titan (Ordnungszahl 22) und Molybdän (Ordnungszahl 42), sind ebenfalls in Abb. 4 (rechts) dargestellt. Die Nachweisgrenzen liegen im Bereich von 0.3-30 ppm.

### Konfokale Elementverteilungsaufnahmen

Die räumliche Verteilung von Eisen, Arsen, Uran und anderen Spurenelementen in der Nähe von



**Abb. 4: Tiefenauflösung (links) und Nachweisgrenzen (rechts) des konfokalen Aufbaus gemessen mit einer Standardreferenz (NIST SRM 613; 1000 s Registrierzeit).**



**Abb. 5: Dreidimensionale Verteilung von Eisen (rot), Arsen (blau) und Uran (grün) einzeln und zusammen (unten links) gemessen für einen  $600 \times 600 \mu\text{m}^2$  großen uranreichen Bereich der Bohrkernprobe mit einer polykapillaren Röntgen-Halblinse als fokussierende Optik bei verschiedenen Probentiefen unterhalb der Probenoberfläche (von  $30 \mu\text{m}$  bis  $150 \mu\text{m}$ ). Es sind Isoflächen mit circa 50%, 30% und 20% der maximalen Intensitäten für Eisen, Arsen bzw. Uran dargestellt.**

uranreichen Bereichen wurde bei verschiedenen Tiefen unterhalb der Probenoberfläche mit der Röntgen-Halblinse als fokussierende Optik gemessen. Diese Serie von x,y-Aufnahmen erlaubt die Visualisierung von dreidimensionalen Verteilungen (Abb. 5). Die Sphäroid-Eisenminerale sind deutlich sichtbar in Abb. 5. Ein Vergleich der Verteilungen zeigt, dass Uran und

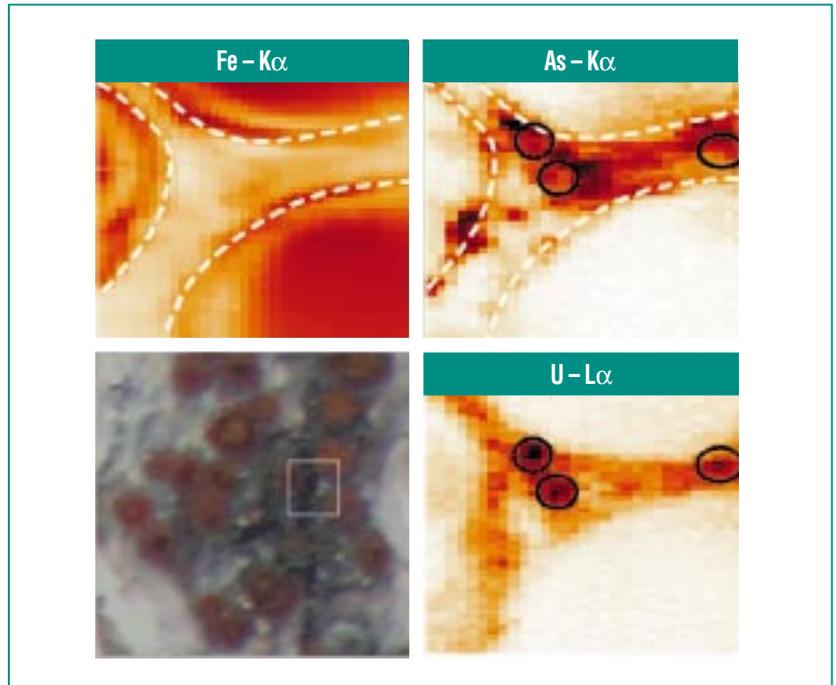
Arsen nicht im selben Bereich wie das Eisen vorkommen. Genauere Elementkorrelationen (hier nicht dargestellt) bestätigen diese Aussage. Auch in einer hoch aufgelösten Verteilungsaufnahme, die mit dem CRL-fokussierten Strahl gemessen wurde (Abb. 6), ist das Uran stets in enger Assoziation zu Arsen zu finden. Arsenreiche Bereiche der Probe überlappen je-

doch nicht die uranreichen Bereiche. Weiterhin sind in Abb. 6 arsenreiche Schichten unmittelbar auf der Oberfläche zweiwertiger Sphäroid-Eisenminerale zu beobachten. Dieses Arsen ist wahrscheinlich das Mineral Arsenopyrit. Frühere Studien haben das Vorkommen von Arsenopyrit auf der Oberfläche von Sphäroid-Eisenmineralen in diesem Sediment po-

stuliert [2], jedoch sind sie bisher nicht direkt beobachtet worden. Die Möglichkeit, dies in der hoch aufgelösten Aufnahme in Abb. 6 zu sehen, ist eine direkte Folge der hohen lateralen Auflösung des CRL.

### Mechanismus der Uran-Immobilisierung

Anhand dieser Ergebnisse und unter Berücksichtigung von Erkenntnissen aus früheren Ergebnissen [2,4], können wir nun einen Mechanismus der Uran-Immobilisierung in diesem Sediment postulieren. Durch Verwitterung und Oxidation des an der Erdoberfläche vorhandenen Granits wird sechswertiges Uran in Grundwasser gelöst. Die herrschenden Klima- sowie geochemischen Bedingungen im Oligozän und Miozän führten zu einer signifikanten Uran-Mobilisierung als U(VI) in grundwasserführenden Schichten. Diese Schichten befinden sich oberhalb des wasserundurchlässigen Kaolin-Horizonts. Der Bezugsort des Bohrkerns dieser  $\mu$ -XRF-Studien entstammt Sedimentschich-



**Abb. 6: Konfokale  $\mu$ -XRF-Elementverteilungen für Eisen, Arsen und Uran gemessen für einen  $120 \times 120 \mu\text{m}^2$  Ausschnitt ( $4 \times 2 \mu\text{m}^2$  Pixel-Größe)  $60 \mu\text{m}$  unterhalb der Probenoberfläche. Kreise deuten uranreiche Stellen an. Gestrichelte Linien zeigen arsenreiche Bereiche am Rand von zweiwertigen Sphäroid-Eisenmineralen.**

ten in direkter Umgebung der grundwasserführenden Schichten. Das sechswertige Uran wurde dort durch Arsenopyrit-Mineralen zu

schwerlöslichem vierwertigen Uran reduziert gefolgt von einer Ausfällung und Immobilisierung des Urans.

### Literatur

- [1] K. Janssens, K. Proost, G. Falkenberg, G. Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB Microfocus beamline: Characteristics and possibilities, *Spectrochim. Acta B* 2004, 59, 1637-1645
- [2] M.A. Denecke, K. Janssens, K. Proost, J. Rothe, U. Noseck, *Confocal micro-XRF and micro-XAFS studies of uranium speciation in a tertiary sediment from a waste disposal natural analogue site*, *Environ. Sci. Technol.* 39(7), 2049-2058 (2005).
- [3] V. Nazmov, E. Reznikova, A. Somogyi, J. Mohr, V. Saile, *Planar sets of cross X-ray refractive lenses from SU-8 polymer*, *Proceedings of SPIE* 2004, Vol. 5539, pp. 235-242
- [4] U. Noseck, T. Brassler, W. Pohl, *Tertiäre Sedimente als Barriere für die U-/Th-Migration im Fernfeld von Endlagern*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-176, Braunschweig (2002)

# Bestimmung verschiedener Formen des Schwefels mit Anwendungsbeispiel aus der Umweltforschung

J. Göttlicher, S. Mangold, ISS

## Einleitung

Schwefel ist eines der häufigeren Elemente in der Lithosphäre (feste Gesteinshülle) und Hydrosphäre (Wasserhülle). Er kommt – je nach herrschendem geochemischem Milieu (pH, Redoxbedingungen) – vor allem in den Wertigkeiten  $-2$ ,  $-1$  und  $+6$  in Form von Metall-Sulfiden und Sulfaten vor. Mineralische Schwermetall-Sulfide wie  $\text{FeS}_2$  (Pyrit, Markasit) sind extrem schwerlöslich und wirken daher als Speicher für Schwermetalle und Schwefel.

Wenn beim Braunkohlentagebau im Abraum enthaltene Metall-Sulfide mit Luftsauerstoff in Berührung kommen, werden sie oxidiert,  $\text{FeS}_2$  z.B. zu Sulfat und  $\text{Fe(III)}$ . Durch die damit verbundene pH-Erniedrigung (Versauerung) gelangen in den Sulfiden enthaltene Schwermetalle in das Grund- und Oberflächenwasser sowie in die nach Beendigung des Tagebaus entstandenen schwefelsauren Restseen und gefährden die Umwelt. Dem kann man beispielsweise durch Zufuhr neutralisierender Substanzen wie Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) entgegenwirken, das aber nur selten vor Ort verfügbar ist. Als Alternative bietet sich an, sulfatreduzierende Bakterien (SRB's) einzusetzen um gelöstes oder als Jarosit  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  aussedimentiertes dreiwertiges Eisen und Sulfat wieder in Eisensulfide umzuwandeln [1,2]. Bei derartigen Sanierungsansätzen ist eine Kontrolle des Reaktionsfortschritts unerlässlich, was z.B. mit Hilfe der Röntgen-Absorptionsspektroskopie möglich ist [3]. Im Folgenden werden die Grundlagen und der Messaufbau der Röntgenabsorptions-

spektroskopie an der Schwefel-K-Absorptionskante erläutert und zwei Anwendungsbeispiele vorgestellt.

## Röntgenabsorptionsspektroskopie von Schwefelverbindungen: Prinzip und Realisierung

### Grundprinzip

Zur Speziation des Schwefels in Sedimentproben der untersuchten Braunkohlentagebau-Restseen und in Reaktionsprodukten aus Laborversuchen, d.h. zur Bestimmung des Bindungszustandes und der Wertigkeit des Schwefels sowie der Zahl, Anordnung und Ordnungszahl seiner nächsten Nachbarn, eignen sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie-Varianten XANES und EXAFS.

Das Absorptionsmaximum (Absorptionskante, auch mit White-line oder Hauptresonanz bezeichnet) verschiebt sich in Abhängigkeit der Elektronenkonfiguration. Es kann damit als ein Maß für den Oxidationszustand des Schwefels verwendet werden. Der kantennahe Bereich oberhalb der Absorptionskante wird als X-ray Absorption Near Edge Fine Structure (XANES) bezeichnet. Die qualitative und quantitative Auswertung der XANES-Spektren von Proben, in denen unterschiedliche Schwefelspezies enthalten sind, erfolgt üblicherweise mit der „Fingerprint“-Methode, bei der mit Hilfe von Referenzspektren das Spektrum der Probe rekonstruiert wird [4]. Der oszillierende Verlauf des Absorptionsspektrums deutlich oberhalb der Absorptionskante wird als „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS) bezeichnet. Die

Oszillationen enthalten Informationen über Anzahl der Nachbaratome (Amplitude), Abstände zu den Nachbaratomen (Frequenz) und Ordnungszahl (Amplitude und Frequenz der Oszillationen). Diese Informationen sind durch Anpassung über Modellsysteme zugänglich.

XANES- und EXAFS-Bereiche enthalten also wesentliche chemische Informationen über den Röntgenabsorber.

### Messaufbau

Die Aufzeichnung von Röntgenabsorptionsspektren erfordert durchstimbare Röntgenstrahlung und ausreichend Photonenfluss. Diese Bedingungen werden am besten an Synchrotron-Strahlungsquellen erfüllt. An ANKA wurde das Strahlrohr für Röntgenabsorptionsspektroskopie in der Weise aufgebaut, dass es auch für die Messung von Schwefel-K-Kanten-Spektren optimal geeignet ist (Abb. 1a).

Bei den für die Schwefel-K-Kanten-Spektroskopie benötigten niedrigen Energien wird Röntgenstrahlung so stark von Luft absorbiert, dass die übliche Anordnung von getrennten Ionisationskammern – den am häufigsten bei XAS eingesetzte Detektoren – nicht mehr verwendet werden kann. Stattdessen wird ein Verbund aus zwei Ionisationskammern und einer Probenkammer installiert, der störende Absorptionseffekte minimiert (Abb. 1b).

Schwefel-K-Kanten-Spektren können direkt durch Aufzeichnung der energieabhängigen Strahlungstransmission der Probe (Abb. 1a, 1b: Transmissionsmodus) oder indirekt durch energieabhängige Mes-

sungen der Schwefel-K-Fluoreszenzlinien (Abb. 1a: Fluoreszenzmodus) erhalten werden. Für letzteren Modus ist ein Fluoreszenzdetektor (5 Element Ge-Halbleiter) vorhanden, der es ermöglicht durch das höhere Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund seiner Energie-dispersivität verdünnte Proben zu untersuchen. Für konzentrierte Proben eignet sich der Transmissionsmodus besser, weil hier Selbstabsorptionsprozesse nicht stören.

Für unsere Untersuchungen wurde der Transmissionsmodus gewählt. Dafür wurden fein gemahlene Proben auf einen dünnen Kapton-Film aufgetragen.

### XANES-Daten aus schwefelhaltigen Sedimenten eines Tagebaurestsees

Die Sedimente des untersuchten Sees sind reich an Fe(III)-Mineralen (Goethit  $\text{FeOOH}$ , Jarosit  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , auch Schwertmannit  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{S}$ ). SRB's sollen an der Sediment-Wasser-Grenze Sulfat und Fe(III) aus den Festphasen und der Wassersäule zu Fe-Sulfid katalysieren und somit dazu beitragen, dass sich dort eine langfristig stabile Sulfid-Schicht bildet [2]. Die Aktivität der SRB's ist jedoch durch die niedrigen pH-

Werte und dem Mangel an organischer Substanz gehemmt. Durch Zugabe von Carbokalk, einem Abfallprodukt aus der Zuckerindustrie, das organische Substanz und Calciumcarbonat enthält, werden günstige „Arbeitsbedingungen“ für die Bakterien geschaffen. Aus einem Bereich des Sees, der mit Carbokalk beaufschlagt wurde, sind Sedimentkerne gezogen worden (Serie a, b). Ihre Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren werden mit Kernmaterial aus einem unbehandelten Bereich (Serie d) verglichen, um den Sanierungs- und Neutralisations-Fortschritt zu messen.

Um mikrobiell-katalysierte Umwandlungsprodukte nach der Probenahme vor Rückoxidation zu schützen, wurden die Proben im Gelände unmittelbar nach der Entnahme und Teilung eingefroren (Serie a, bzw. vorher mit Ar begast, Serie b, d) und im Labor unter Stickstoffatmosphäre gefriergetrocknet. Sie lagerten unter Sauerstoffausschluss bis zur Messung in der mit trockenem Stickstoffgas gefüllten kombinierten Detektor-Probenkammer.

### Referenzsubstanzen

Die Zuordnung der Merkmale in den XANES-Spektren geschieht über den Vergleich mit Referenzspektren von schwefelhaltigen Mineralen und reinen Schwefelverbindungen (Abb. 2). Organische Schwefelspezies wurden in dieser Studie bisher nicht berücksichtigt. Sulfat, elementarer Schwefel, Disulfid und Monosulfid können auch in Mischungen gut voneinander unterschieden werden (Abb. 2).

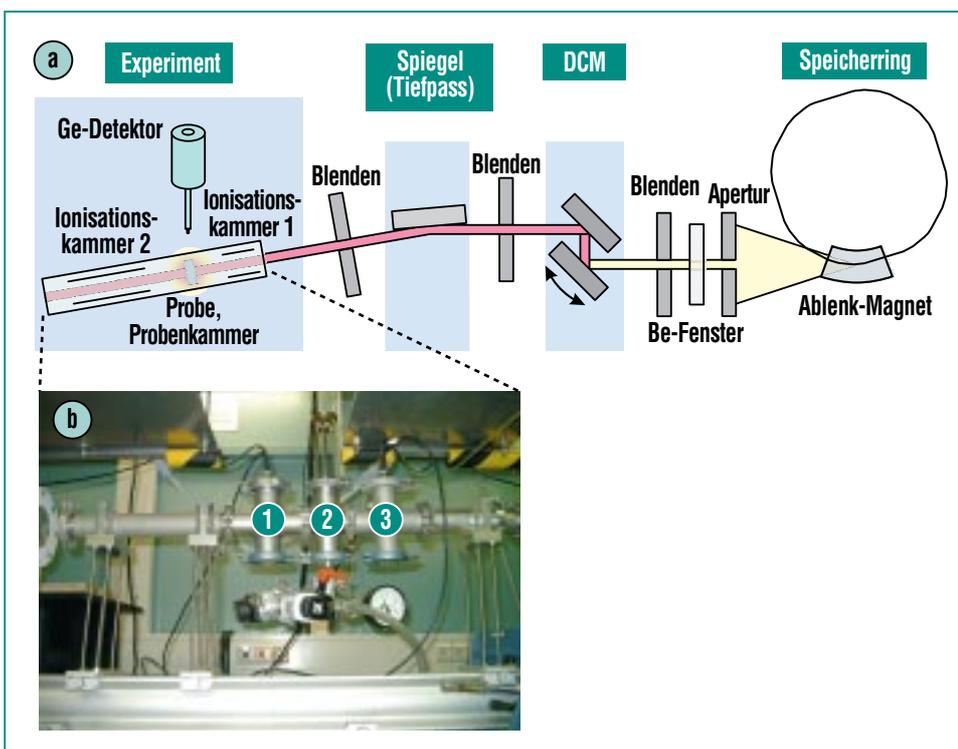


Abb. 1a: Schematischer Aufbau des Röntgen-Absorptionsspektroskopie-Experiments im Transmissions-Modus (Ionisationskammer 1, Probe, Ionisationskammer 2) und im Fluoreszenzmodus (Ionisationskammer 1, Probe, Ge-Detektor) am XAS-Strahlrohr von ANKA.

Abb. 1b: Experimenteller Aufbau zur Messung von Schwefel-K-Absorptionsspektren im Transmissionsmodus. Detektoren: 1. Ionisationskammer (1), 2. Ionisationskammer (3); Probenkammer (2). Hier nicht gezeigt: Ge-Detektor.

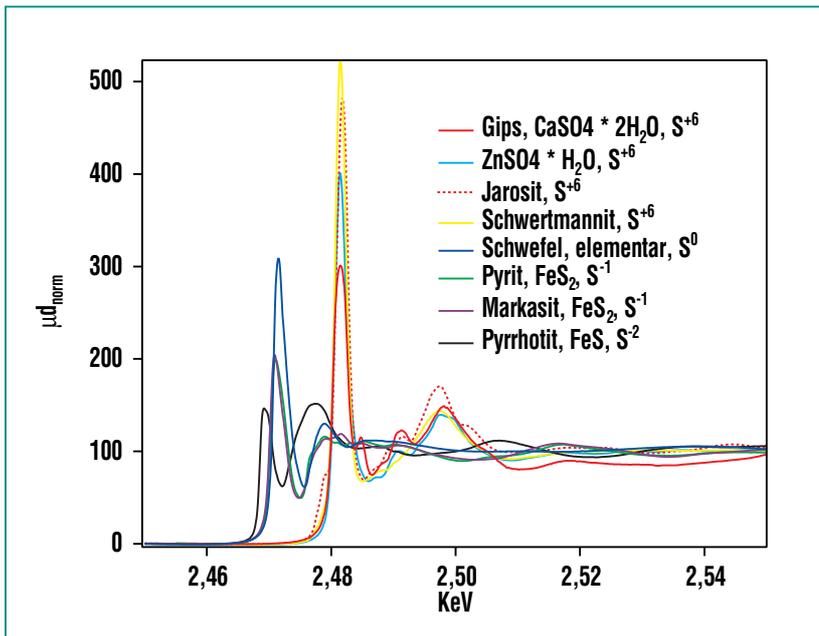


Abb. 2: Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren der Referenzsubstanzen. Mit zunehmendem Oxidationsgrad verschieben sich die Absorptionskanten zu höheren Energien [5].

### Seesedimente

In Abb. 3a sind die XANES-Spektren der Sedimente aus dem unbehandelten (Serie d) und aus dem mit Carbokalk behandelten Seebereich (Serie a) über eine Tiefe von 1-4 cm dargestellt. Im unbehandelten Sediment sind in den beiden oberen Lagen (0-1 cm, 1-2 cm) geringe Anteile reduzierten Schwefels nachweisbar, die nach der Lage der Hauptresonanz am besten mit der des elementaren Schwefels (2471,5 eV) übereinstimmen, sofern nur anorganische Referenzmaterialien betrachtet werden.

In den Sedimenten der beaufschlagten Bereiche sind die reduzierten Schwefelanteile deutlich höher. Hier ist in der obersten Schicht (0-1 cm) die Lage der

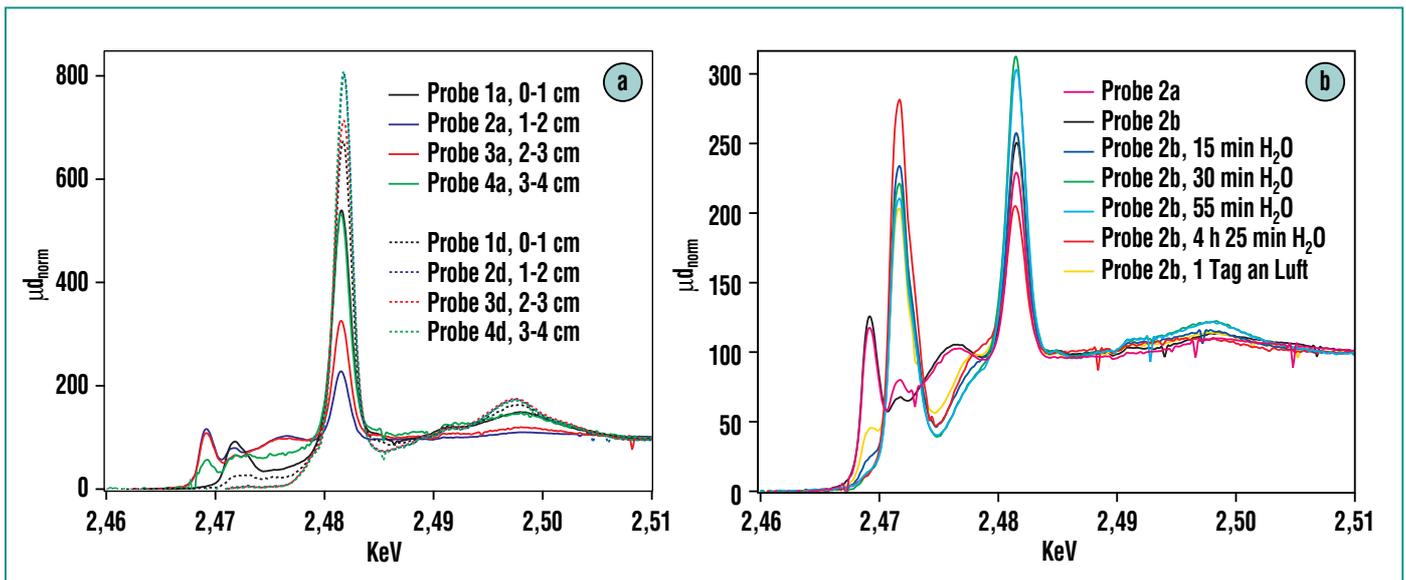


Abb. 3a: Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren von Sedimenten eines schwefelsauren Tagebaurestsees, der durch Stimulation sulfatreduzierender Bakterien neutralisiert werden soll: Aus behandeltem Seebereich (Serie a, durchgezogene Linien) und Vergleichsproben aus unbehandeltem Seebereich (Serie d, gepunktete Linien). In Serie a sind reduzierte S-Spezies (0-1cm Sedimenttiefe Resonanz bei 2471,7 eV, vermutlich  $S^0$ ; 1-4cm Resonanzen bei 2469,2 eV, Monosulfid) nachgewiesen.

Abb. 3b: Schwefel-K-Kanten-XANES Spektren einer monosulfidreichen Sedimentprobe aus dem behandelten Seebereich (Probe 2, Serie b), unterschiedlich lang warmem Wasserdampf ausgesetzt, um Rückoxidationsreaktionen zu untersuchen (die angegebenen Zeiten sind jeweils aufzuaddieren).

Hauptresonanz ähnlich wie in den Spektren der unbehandelten Bereiche, bei 1-3 cm jedoch liegen Hauptresonanzen bei ca. 2469,2 eV, eine gute Übereinstimmung mit der Eisen-Monosulfid-Referenz. Die Intensität dieser Resonanz nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Mit Carbokalk beaufschlagtes Seesediment zeigt mit der Bildung von Monosulfiden deutlich die Wirkung mikrobieller Sulfat-Reduktion, die mit zunehmender Sedimenttiefe aber abnimmt.

Neben dem Nachweis der Umwandlungsprodukte ist ihre Stabilität ein wichtiges Kriterium um den Sanierungsfortschritt zu beurteilen. Dazu wurde beispielhaft eine der Proben, in der sich deutlich Monosulfid gebildet hat (Probe 2, Serie b, 1-2 cm Sedimenttiefe), zwischen den Messungen wiederholt feuchtwarmer Luft ausgesetzt. Die Monosulfid-Resonanz nimmt rasch ab und ist nach ca. 30 Minuten kaum noch zu sehen (Abb. 3b). An trockener Luft geschieht die Rückoxidation langsamer, hier ist nach ca. 1 Tag die Mono-Sulfid-Hauptresonanz bereits auf ca. ein Drittel ihrer ursprünglichen Höhe gesunken (Abb. 3b). Bei den mit Wasser behandelten Proben steigt die Intensität der Resonanz bei ca. 2471,7 eV zunächst auf Kosten des Monosulfids an. Dies spricht für eine stufenweise Rückoxidation, zunächst vermutlich bis zum  $S^0$ .

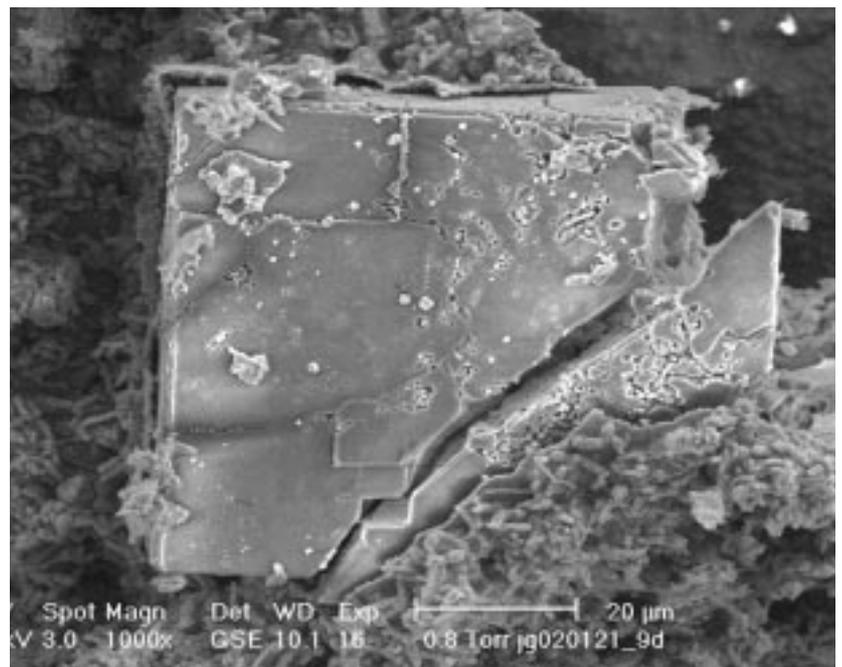
**Laborexperimente zur mikrobiell katalysierten Reduktion von mineralisch gebundenem Fe(III) und Sulfat**

An der Sediment-Wasser-Grenze kommen Bakterien mit den Fe(III)-

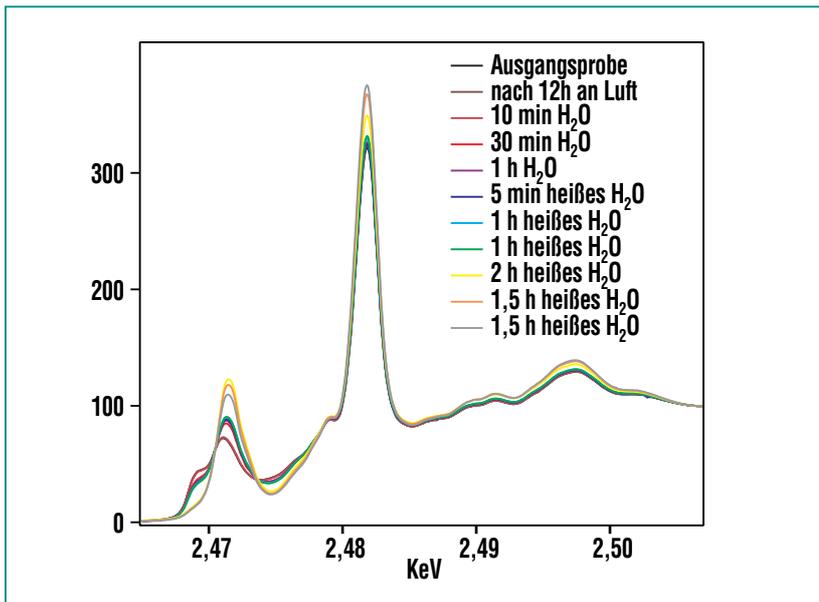
und sulfathaltigen Mineralen in Kontakt. Um die Wechselwirkung der Bakterien mit den Mineralen gezielt zu untersuchen, wurde eine aus einem sauren Tagebaurestsee isolierte sulfatreduzierende Bakterienkultur mit synthetischem Jarosit (größere Kristalle als der „See-Jarosit“) in Laborexperimenten zusammengebracht. Jarosit wurde ausgewählt, weil es das dominierende Sulfat-Mineral im Sediment des Untersuchungsobjektes ist. Als Mineralmedium wurden Fe- und sulfatfreie Lösungen eingesetzt, als Nahrungsquelle der Bakterien dienten Ethanol und Lactat. Die Versuche wurden durch bakterienfreie Blindexperimente ergänzt. Die Jarosit-Kristalle sind nach einigen Wochen mit schwarzen Krusten überzogen, die Krus-

ten sind mit Bakterien übersät (Abb. 4).

Die Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren zeigen starke Resonanzen bei ca. 2469,2 eV (Monosulfid), 2471,1 (Disulfid) und 2481 eV (Sulfat) (Abb. 5). Im Gegensatz zu den Seesedimenten konnte sich im Laborexperiment auch Disulfid bilden. Da keine andere Fe(III)- und Sulfat-Quelle als der Jarosit im System vorhanden war, müssen die Sulfide durch mikrobiell katalysierte Sulfatreduktion entstanden sein. Blindproben ohne Bakterien zeigten dagegen keine Reaktion. Auch hier wurde das Rückoxidations-Verhalten der Reaktionsprodukte qualitativ in ähnlicher Weise wie bei den Seesedimenten untersucht. Es erfolgte ebenfalls ein vollständiger Abbau



**Abb. 4: Eisen(III)- und sulfathaltiges -Mineral (synthetischer Jarosit, „würfelförmig“) nach Exposition mit sulfatreduzierenden Bakterien: Die Mineraloberfläche ist von Bakterien und Reaktionsprodukten (Krusten) überzogen (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Sekundärelektronen-Bild).**



**Abb. 5: Schwefel-K-Kanten-XANES-Spektren einer Jarositprobe, die sulfatreduzierenden Bakterien ausgesetzt war. Die Resonanz bei ca. 2469 eV kann der Monosulfid-Form, die bei 2471 eV einer Disulfid-Spezies, zugeordnet werden. Die Resonanz bei ca. 2482 eV entspricht der von Sulfat-Gruppen. Das Redoxverhalten der durch mikrobielle Katalyse gebildeten Sulfide wurde durch Exposition der Probe zwischen den Messungen mit kaltem und warmem Wasserdampf beschleunigt (die angegebenen Zeiten sind jeweils aufzaddieren). Die Intensität der Resonanz bei ca. 2469 eV verringert sich, die bei 2471 eV und 2482 eV nimmt zu.**

der Monosulfide auf Kosten des Anstiegs einer Resonanz bei ca. 2471,4 eV, deren Lage gut mit der Hauptresonanz von Schwefel übereinstimmt (Abb. 5).

### Zusammenfassung und Ausblick

Röntgen-Absorptionsspektroskopie an der Schwefel-K-Kante liefert wichtige Beiträge zur Aufklärung der Wechselwirkungen von Bakterien mit Mineralen. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass dadurch der Fortschritt von Neutralisierungsreaktionen verfolgt und der Sanierungs-Status eines schwefelsauren Braunkohlenta-

gebau-Restsees qualitativ erfasst werden kann. Die Datenauswertung soll demnächst auf die quantitative Bestimmung der relativen Anteile der Schwefelspezies erweitert werden.

Aus den bisherigen Untersuchungen oxidationsempfindlicher Proben lassen sich folgende Anforderungen für die Ausstattung von Messplätzen ableiten: Mit Schleusensystem und gekoppelter Probenkammer können zukünftig extrem luft- und feuchteempfindliche Proben unter definierten Atmosphären untersucht werden. Die Installation von Tieftemperatur-Probenhaltern wird ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, die

Messung von Proben mit hohem Wassergehalt und eine Verlangsamung unerwünschter Nebenreaktionen ermöglichen. In-situ-Messungen an der Schwefel-K-Kante werden auch von externen Forschergruppen, die sich bei ANKA um Strahlzeit beworben haben, erfolgreich in der Katalysatorforschung (Abbau von  $\text{SO}_x$ ) eingesetzt [6].

Zukünftig wird es am ANKA-Röntgenstrahlrohr für Umweltanalytik mit Mikrofokussierung (SUL-X) auch die Möglichkeit geben, die laterale Verteilung von Schwefelspezies im Sub-Millimeterbereich zu detektieren. Dies könnte interessant sein um z.B. Feinschichtung von extrem wasserreichen Sedimenten in Kombination mit einem Gefrier-Probenhalter unter inerter Atmosphäre zu erfassen.

### Literatur

- [1] K. Wendt-Potthoff, M. Koschorrek, (2003) *Forschen für die Umwelt*, 4. Ausgabe, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle in der Helmholtz-Gemeinschaft, ISSN 0948-6925
- [2] P. Herzsprung, K. Friese, R. Frömmichen, J. Göttlicher, M. Koschorrek, W.V. Tümping Jr., K. Wendt-Potthoff, (2002) *Water, Air, and Soil Pollution*, 2, 123-140
- [3] D.C. Koningsberger, R. Prins (eds), (1988) *John Wiley & Sons*, New York
- [4] S.C.B. Myeni, in: *Review in Mineralogy & Geochemistry* (2000), Vol. 40, 113-172
- [5] J. Prietzel, J. Thieme, U. Neuhäusler, J. Susini, I. Kögel-Knabner, (2003) *European Journal of Soil Science*, 54, 423-433
- [6] H. Dathe, A. Jentys, J.A. Lercher, (2005) *PCCP* 7(6), 1283-1292

# Die INE-Beamline zur Actinidenforschung an ANKA

B. Brendebach, K. Dardenne, M. A. Denecke, J. Rothe, INE;  
H. Blank, J. Hormes, H. Modrow, Universität Bonn

## Einleitung

Das Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) hat ein speziell für Untersuchungen an Actiniden und anderen radioaktiven Materialien geeignetes Strahlrohr, die INE-Beamline, an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA des FZK konzipiert, gebaut und vor kurzem in Betrieb genommen. Die Infrastruktur und Sicherheitsausrüstung der INE-Beamline ist so ausgelegt, dass radioaktive Proben bis zum  $10^6$ -fachen der Freigrenze gemessen werden können. Dies erlaubt es, Proben mit mehr als 25 mg an langlebigen Nukliden, wie zum Beispiel  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$ , oder  $^{248}\text{Cm}$ , zu untersuchen. Zusammen mit den benachbarten Actinidenla-

boratorien des INE und der Nutzung der dort vorhandenen spektroskopischen, mikroskopischen und analytischen Methoden ist diese Einrichtung einzigartig in Europa und stellt ein äußerst wirksames Instrumentarium für die Forschung auf dem Gebiet der Geochemie der Actiniden und der Grundlagenforschung im Bereich der Actinidenwissenschaften dar. Die INE-Beamline ist Bestandteil des EU Network of Excellence for Actinide Sciences (ACTINET).

## Wissenschaftliche Zielsetzung

Bei Fragestellungen der Langzeitsicherheit der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle spielen die Actiniden eine entscheidende Rolle, da sie über sehr lange Zeiträume

zur Radiotoxizität den dominierenden Beitrag liefern. Voraussagen zur Radionuklidfreisetzung über große Zeiträume, wie sie für Langzeitsicherheitsanalysen erforderlich sind, lassen sich nicht durch die zeitliche Extrapolation makroskopisch beobachteter Phänomene gewinnen. Das Verständnis der molekularen Prozesse ist in diesem Zusammenhang essenziell (vgl. Abb. 1). Die Kenntnis des physikalisch/chemischen Zustands von Actiniden unter den geochemischen Bedingungen, auch Speziation genannt, ist dabei von ausschlaggebender Bedeutung [1]. Hier kann die Röntgenabsorptionsspektroskopie wichtige Beiträge liefern, da die Analyse der mit der Röntgenabsorption verbundenen Feinstruktur (X-ray absorption fine structure, XAFS) eine leistungsfähige Technik zur Untersuchung der Actinidspeziation auf molekularer Ebene darstellt. Dem wurde mit dem Bau der INE-Beamline Rechnung getragen.

## Aufbau der INE-Beamline [2]

Nach zweijähriger Bauzeit wurden 2004 die Arbeiten zur Installation der INE-Beamline mit der Inbetriebnahme des Röntgenabsorptionsexperiments und des Messdatenerfassungssystems abgeschlossen.

Abb. 2 zeigt eine schematische Darstellung der INE-Beamline. Das Sicherheitskonzept sieht eine Trennung der Optiksektion zur Erzeugung der monochromatisierten Strahlung und der Experimentseite vor. Die Experimentierhütte ist ausgestattet mit einem speziellen Ventilations- und Filtersystem, ein-

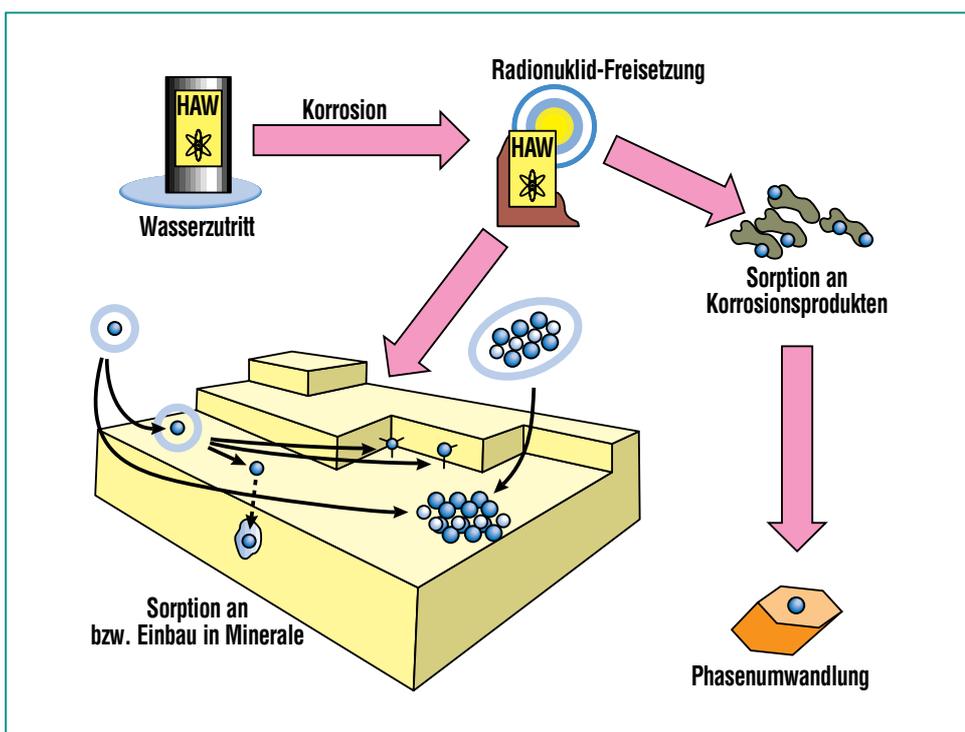


Abb. 1: Schematische Darstellung möglicher Reaktionen, welche das Migrationsverhalten von Radionukliden beeinflussen können.

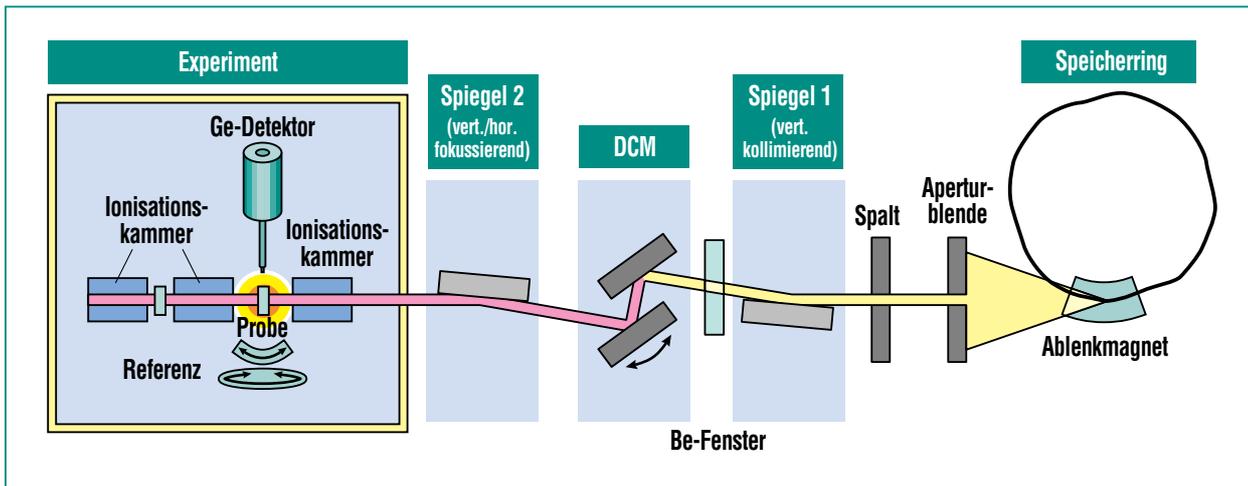


Abb. 2: Schematische Darstellung der INE-Beamline an ANKA.

fach zu dekontaminierenden Oberflächen und einem Hand-Fuß-Monitor in der Personenschleuse.

Die von ANKA ausgehende Synchrotronstrahlung wird in der INE-Beamline zunächst durch ein System aus Aperturblende und Spalt in ihrer Ausdehnung begrenzt und mit Hilfe eines ersten Rhodiumbeschichteten Siliziumspiegels vertikal kollimiert. Zur Monochromatisierung der Synchrotronstrahlung dient ein Doppelkristalmonochromator (DCM), welcher am Physikalischen Institut der Universität Bonn gebaut wurde (vgl. Abb. 3). Das INE zeichnete für die Konstruktion des wassergekühlten ersten Kupferkristallhalters und des Piezoreglers, welcher für einen konstanten Anteil an höheren Harmonischen sorgt, verantwortlich. Durch ein Beryllium-Fenster auf der Speicherringseite abgetrennt, liegt das Monochromatorvakuum während eines laufenden Experiments bei ca.  $10^{-6}$  mbar. In Verbindung mit den Abmessungen des DCM wird dadurch ein schnelles Wechseln der eingesetzten Kristalle ohne lange Pumpzeiten ermög-

licht. Derzeit stehen vier Kristallpaare, Si(111), Si(311), Ge(220) und Ge(422), zur Verfügung, so dass für eine gewünschte Anregungsenergie die Energieauflö-

sung und Photonenausbeute optimiert werden kann. Der zugängliche Energiebereich erstreckt sich von der Schwefel-K-Kante bei 2.47 keV bis zur Rhodium-K-Kan-

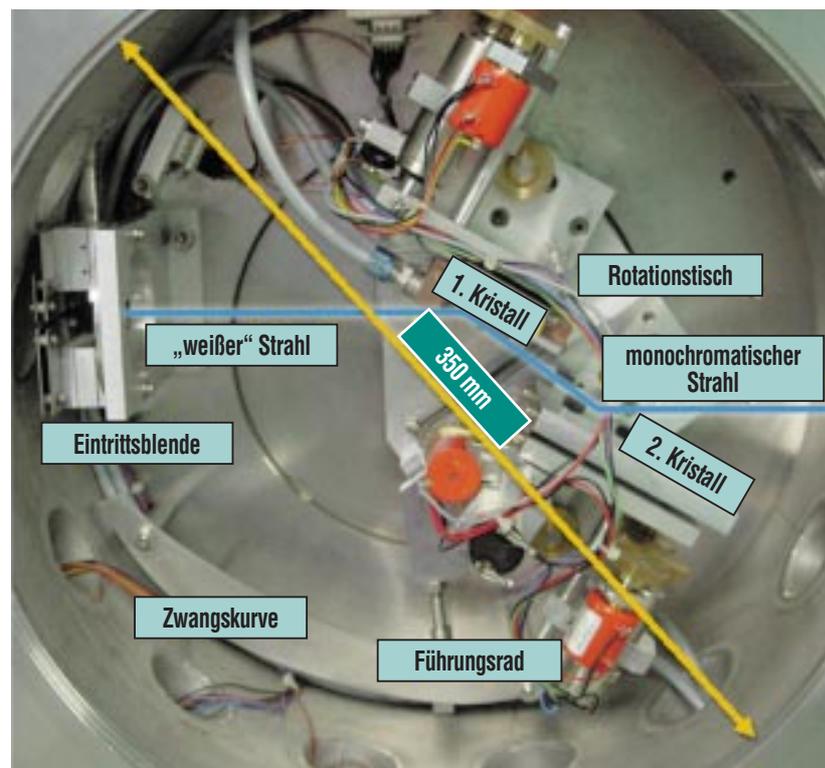


Abb. 3: Innenansicht des Doppelkristalmonochromators (DCM), welcher am Physikalischen Institut der Universität Bonn gebaut wurde.

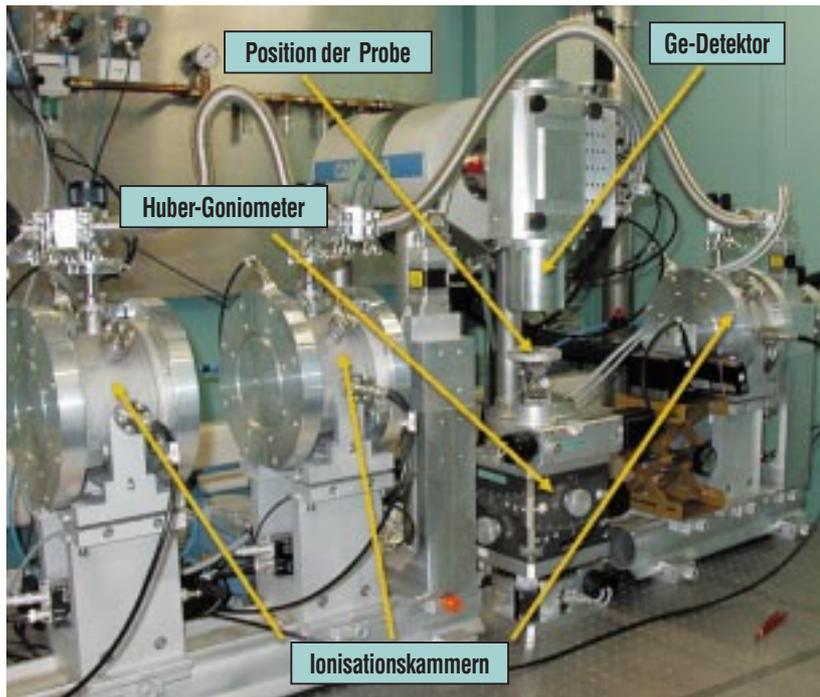
te bei 23.22 keV und überspannt somit den Bereich der Actiniden-L3-Kanten von ca. 16-20 keV und deren Homologe, den Lanthaniden (L-Kanten von ca. 5.5-11 keV). Im Anschluss an den DCM folgt ein zweiter Spiegel, welcher dafür sorgt, dass der monochromatische Strahl am Experimentierplatz (ca. 24 m vom Quellpunkt der Synchrotronstrahlung entfernt) auf eine Fläche von circa  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  horizontal und vertikal fokussiert wird.

Abb. 4 zeigt die Experimentseite der INE-Beamline. Das Sicherheitskonzept für die Messung radioaktiver Materialien umfasst eine mindestens zweifache unabhängige Abschirmung der Proben, z. B. eingeschweißt in ein Polyethylen-Röhrchen und eingesetzt in die Probenzelle. Am INE wurde

eine spezielle Probenzelle zur Messung von Flüssigkeiten und Pasten konstruiert, jedoch ist die Verwendung von anderen, speziellen Probenzellen mit zweifacher Abschirmung nach Absprache möglich. Beim Entwurf der INE-Beamline wurde auf Multifunktionalität Wert gelegt. Neben den Standardmethoden, wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS), ist besonderes Augenmerk auf oberflächen-sensitive Techniken basierend auf Messungen unter streifendem Einfall (grazing incidence, GI) gelegt worden. Bei einer Standard-XAFS-Messung wird die Strahlintensität vor und hinter der Probe mit Hilfe von Ionisationskammern gemessen. Bei stark verdünnten Systemen oder für Proben, die für Röntgenstrahlung kaum oder nicht durchlässig sind, wird die von der

Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung registriert. Bei einem GI-Experiment trägt man der Tatsache Rechnung, dass sich die Reaktionen der Actiniden in der Hydro- und Geosphäre oft an Grenz- und Oberflächen abspielen. Die Probe wird dabei auf ein Goniometer montiert, mit dem der Winkel zwischen Probenoberfläche und einfallendem Röntgenstrahl mit einer Genauigkeit von  $0,0001^\circ$  eingestellt werden kann. Die vertikale Position der Probe kann mittels eines Hub-Tisches bei einer Schrittweite von 40 nm justiert werden. In einer zukünftigen Erweiterung ist die Konstruktion einer mikrofokussierenden Optik geplant, welche ortsauflösende Messungen erlaubt.

Am 17. Februar 2005 wurden an der INE-Beamline die ersten XAFS-Messungen an radioaktiven Americium-haltigen Proben erfolgreich durchgeführt (vgl. Abb. 5). Mit der Einbindung in das ANKA-Antragssystem zur Strahlzeitvergabe steht die INE-Beamline seit September 2005 auch externen Nutzern zur Verfügung.



**Abb. 4: Experimentiertisch der INE-Beamline. Gezeigt ist der Aufbau für ein Experiment unter streifendem Einfall (grazing incidence, GI). Die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung wird von dem Ge-Detektor registriert, welcher über der Probe montiert ist.**

## Röntgenabsorptionsspektroskopie

### Grundlagen

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine elementspezifische Methode zur Bestimmung der strukturellen Nahordnung, der Oxidationsstufen sowie der elektronischen Struktur von Atomen [2]. In einem XAFS-Experiment wird die Änderung des Absorptionskoeffizienten bei Variation der Anregungsenergie gemessen. Zur Anregung der Probe dient in der Re-

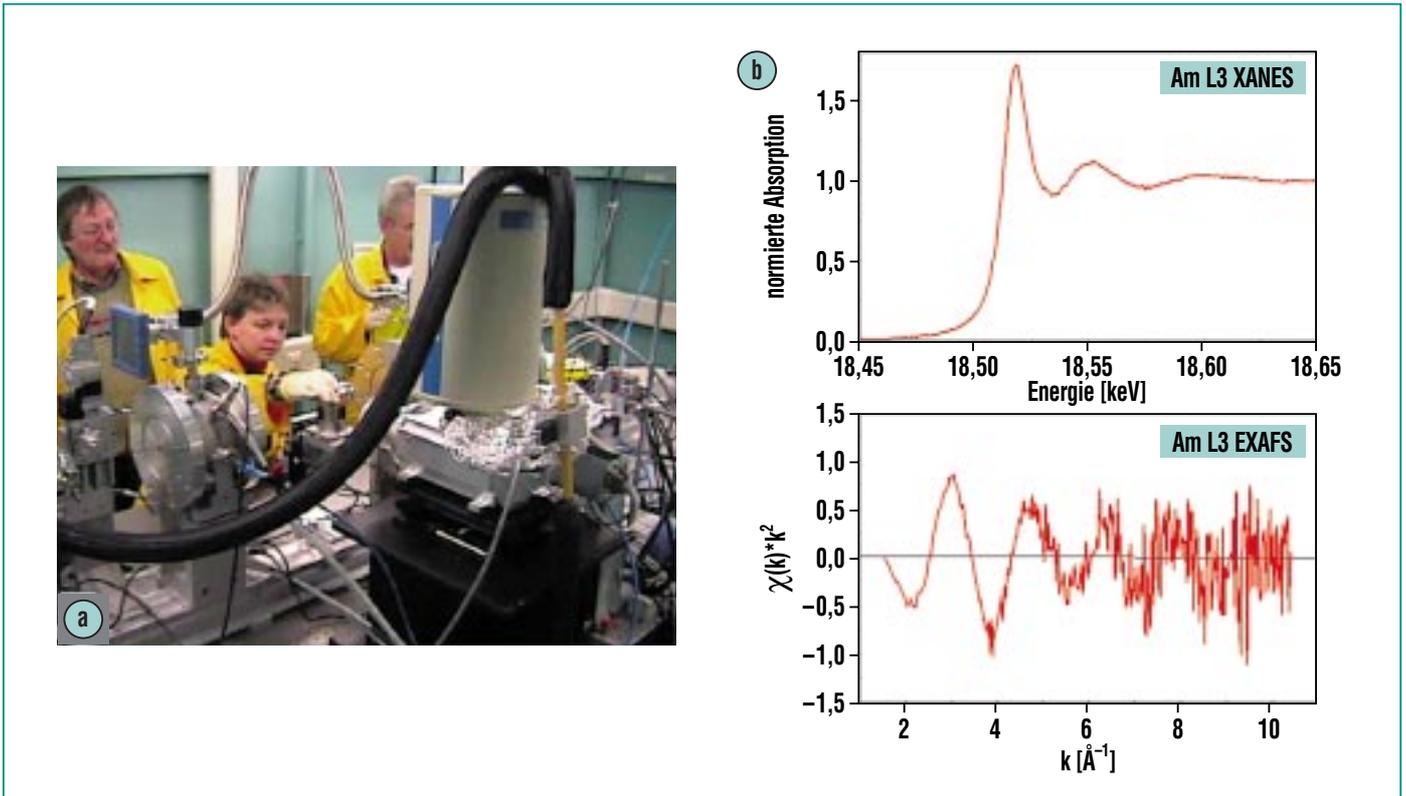


Abb. 5: (a) Einbau der ersten radioaktiven Americium-haltigen Probe am 17.02.2005 und (b) erste Messergebnisse.

gel die hochintensive monochromatisierte Synchrotronstrahlung eines Elektronen- oder Positronenspeicherrings, wie ANKA im FZK. Man unterteilt XAFS-Spektren in zwei Energiebereiche (vgl. Abb. 6), XANES (X-ray absorption near edge structure) und EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure). Aus der Frequenz und der Amplitude der EXAFS-Oszillationen kann auf interatomare Abstände ( $R$ ) sowie Anzahl ( $N$ ) und Art der benachbarten Atome geschlossen werden. Der XANES-Bereich liegt bei Photonenenergien nahe dem Ionisationspotential des zu untersuchenden Elements und erlaubt Einblicke u. a. in dessen Valenzzustand und Koordinationsgeometrie.

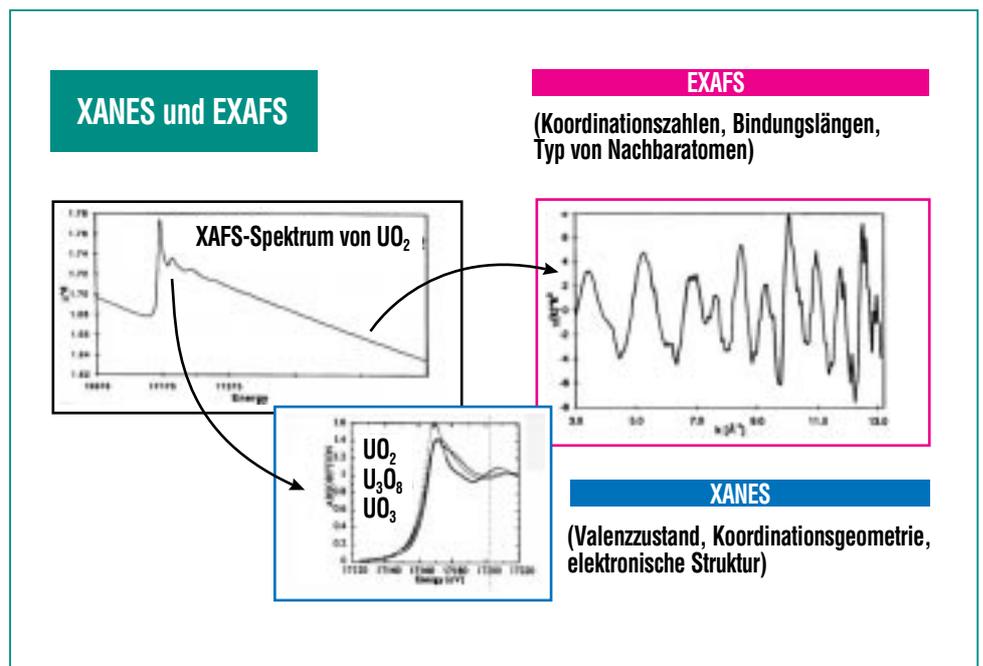


Abb. 6: Einteilung der Röntgenabsorptionsspektren in XANES- und EXAFS-Bereich am Beispiel der U L3 Spektren von Uranoxiden.

## Anwendungsbeispiele

### Einbau von Americium(III)-Ionen in Mineralphasen [4]:

Die Wechselwirkung von Radionukliden mit Mineralen (Adsorption und struktureller Einbau) bestimmt entscheidend deren Transporteigenschaften in wässrigen

Medien [5]. Ein Fokus liegt auf der Aufklärung der Wechselwirkung von dreiwertigen Actiniden (Am(III), Cm(III)) mit den sekundären Mineralen Calcit und Eisen-Oxo/Hydroxid (HFO). Der Vergleich der Energieabstände  $\Delta E$  der Hauptstrukturen in den Am-L3-XANES-Spektren von in Wasser gelösten

Am(III)-Ionen mit den an HFO sorbierten Spezies zeigt eine gute Übereinstimmung (vgl. Abb. 7a). Nach einem Monat Tempern vergrößert sich die Energieverschiebung für letztere Probe, was darauf schließen lässt, dass sich der Abstand der ersten Am-O-Koordinationsschale verringert. Dies spricht für den Einbau in die Oxidphase. Eine EXAFS-Analyse von in Calcit eingebauten Am(III)-Ionen liefert vergleichbare strukturelle Parameter, wie sie von in Calcit eingebauten seltenen Erden bekannt sind (vgl. Abb. 7b).

### Strukturbestimmung von Zirkonium(IV)-Kolloiden [6]:

Aufgrund seiner vergleichbaren hydrolytischen und kolloidchemischen Eigenschaften wird Zr(IV) als Homolog zu Plutonium(IV) angesehen. Zr-K-XAFS-Messungen legen den Schluss nahe, dass Zr(IV)-Oligomere gebildet werden, wenn die Löslichkeitsgrenze erreicht wird. Es werden jedoch keine regulären Kristallgitter gebildet, wie sie im Falle von Pu(IV)-Oxo/Hydroxid-Kolloide gefunden wurden. Die EXAFS-Messungen in Abb. 8 zeigen (a) partiell hydrolysierte Zr(IV)-Ionen bei einem pH-Wert von 1 ohne Anzeichen von Zr-Zr-Wechselwirkungen, (b) die Bildung von  $Zr_x(OH)_y^{4x-y}$ -Oligomeren bei einem pH-Wert von 2 und (c) das Erreichen der Zr(IV)-Löslichkeitsgrenze bei einem pH-Wert von 2.8, wo die Bildung von Partikeln  $>5$  nm deutlich wird.

### Der Einfluss einer natürlichen Fulvinsäure (FA), GoHy-573, auf die Plutonium-Speziation [7]:

Pu(VI)-Ionen wurden in Lösungen mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen an Fulvinsäure (FA) und als Referenz in eine Lösung

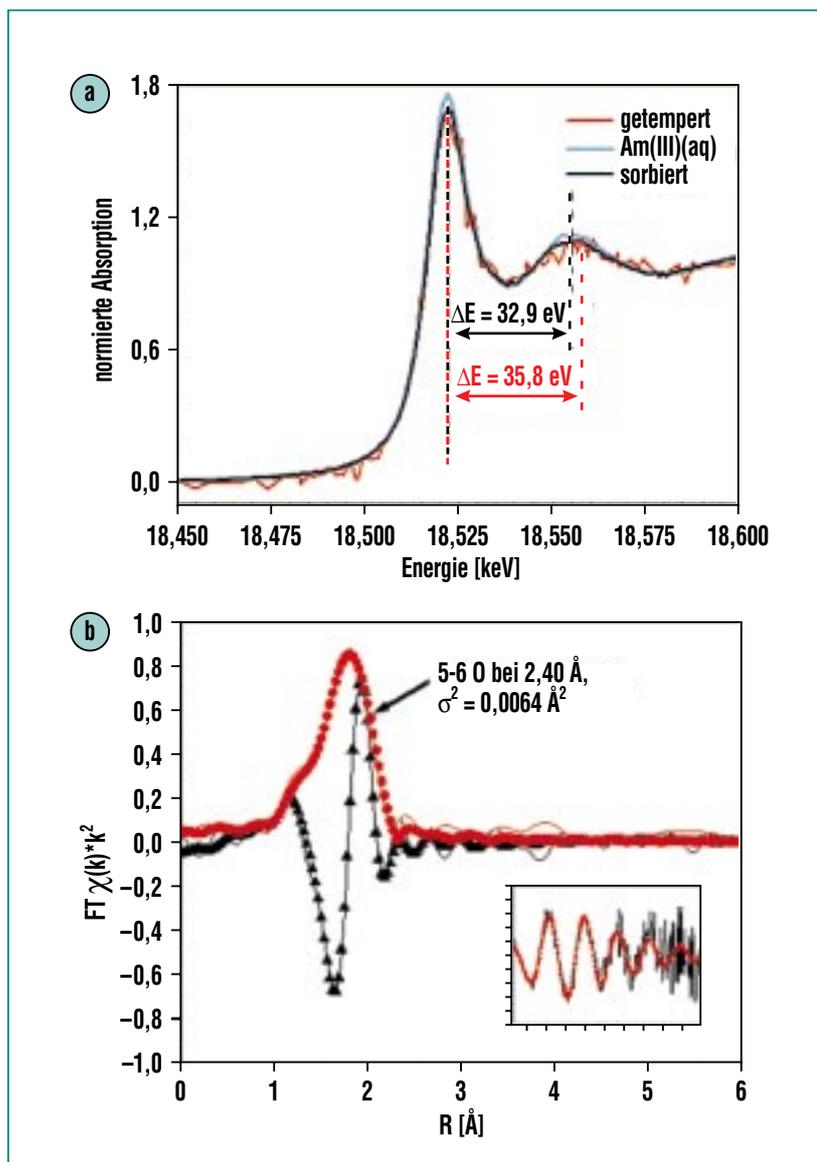


Abb. 7: (a) Am-L3-XANES-Spektren von in Wasser gelösten Am(III)-Ionen und an HFO sorbierten Spezies vor und nach einem Monat Temperzeit. (b) Theoretische Anpassungen (Symbole) an die gemessenen Spektren (Linien) von in Calcit eingelagerten Am(III)-Ionen.

ohne FA gemischt. Die Pu-L3-XANES-Spektren der Proben zeigen signifikante Unterschiede (vgl. Abb. 9). Eine Schulter bei ca. 18.075 keV ist als Indiz für Pu(V)O<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ionen anzusehen. Diese Plutonyl-Struktur fehlt vollständig im Spektrum der Probe mit der höchsten FA-Konzentration. Das Spektrum zeigt einen typischen Verlauf für eine Pu(IV)-Spezies, im Vergleich zu Pu(IV) in wässriger Lösung ist jedoch die Intensität des ausgeprägten Absorptionsmerkmals bei 18.067 keV reduziert. Dies ist ein Indiz für die Bildung von Pu(IV)-Oxo/Hydroxyd-Kolloiden. Das Spektrum der niedrig konzentrierten Probe stellt eine Mischung aus den Spektren der hochkonzentrierten FA-Probe und der Referenz ohne FA dar.

### Zusammenfassung

Die neue INE-Beamline an ANKA im Forschungszentrum Karlsruhe bietet die Möglichkeit mittels röntgenspektroskopischer Methoden Speziationsuntersuchungen an Actiniden und anderen Radionukliden durchzuführen. Zusammen mit den benachbarten Actinidenlaboratorien des INE und den dort vorhandenen spektroskopischen und analytischen Methoden sowie der großen Expertise des INE im Bereich der Chemie und Spektroskopie der Actiniden stehen somit einzigartige Instrumente für die Actinidenforschung zur Verfügung. Dies trägt entscheidend zum Verständnis fundamentaler Prozesse bei, die das Migrationverhalten der Actiniden bestimmen und liefert damit wichtige Bausteine für einen geochemisch fundierten Langzeitsicherheitsnachweis für die Endlagerung radioaktiver Abfälle.

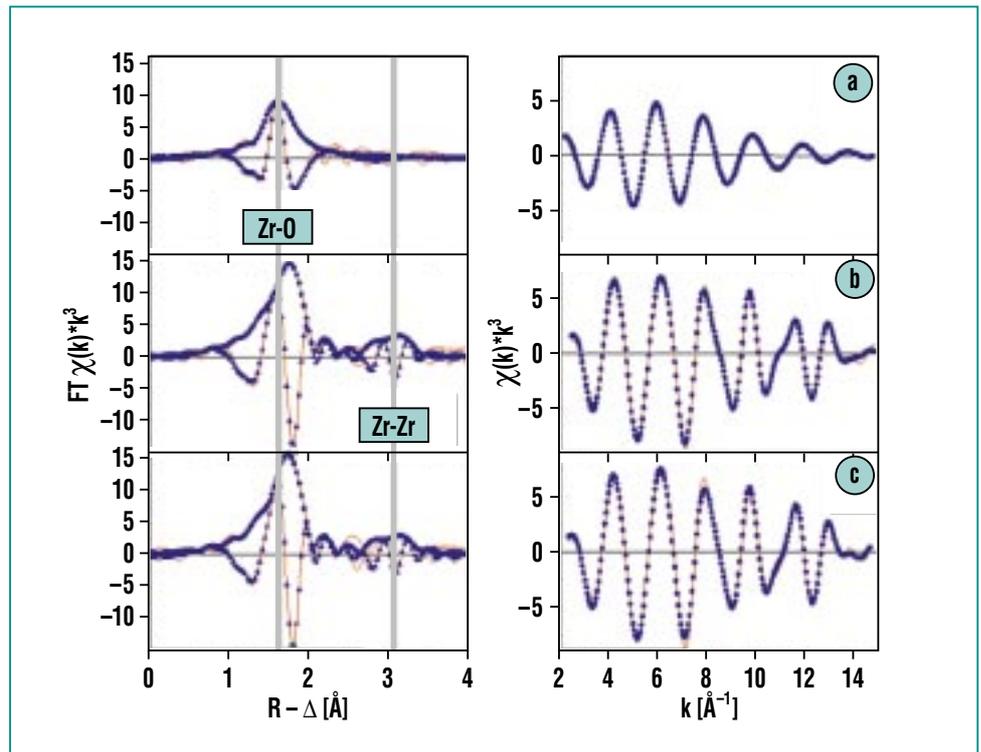


Abb. 8: Zr-K-EXAFS-Auswertung von in Wasser gelösten Zr(IV)-Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert: (a) pH 1, (b) pH 2 und (c) pH 2,8; Daten (rot) und Anpassungen (blau) im R-Raum (links) sowie im k-Raum (rechts).

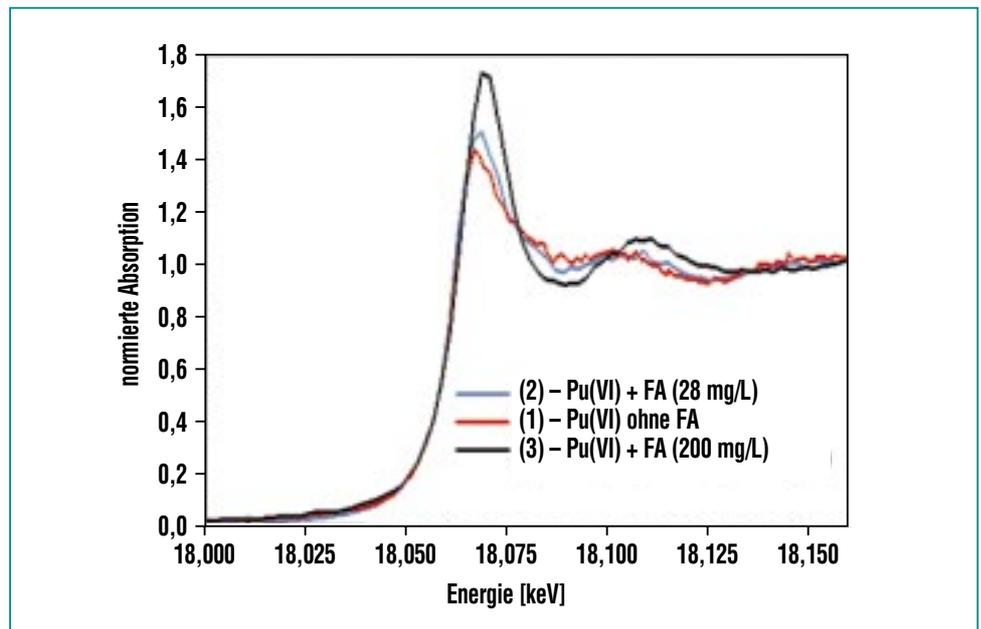


Abb. 9: Pu-L3-XANES-Spektren von Pu(VI)-Ionen in wässriger Lösung und in Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen einer natürlichen Fulvinsäure (FA), GoHy-573.

---

---

## Literatur

- [1] M.A. Denecke, P.J. Panak, M. Flörsheimer, *Nachrichten 2*, 122-128 (2004)
- [2] M.A. Denecke, J. Rothe, K. Dardenne, H. Blank, J. Hormes, *Physika Scripta T115: 1001-1003* (2005)
- [3] M.A. Denecke, *Actinide Speciation using X-ray Spectroscopic Methods*, *Coord. Chem. Rev.* (invited contribution; accepted)
- [4] M. Marques Fernandes, T. Stumpf, T. Rabung, D. Bosbach, T. Fanghänel, K. Dardenne, T. Schäfer, M.A. Denecke, *ANKA User Report* (2005)
- [5] H. Geckeis, V. Metz, B. Kienzler, *Nachrichten 2*, 110-115 (2004)
- [6] H.-R. Cho, C. Walther, J. Rothe, V. Neck, M.A. Denecke, K. Dardenne, T. Fanghänel, *invited "Hot Topic" contribution to Anal. Bioanal. Chem.* (published online 5. July 2005)
- [7] A. Seibert, J. Rothe, K. Dardenne, C.M. Marquardt, M.A. Denecke, *ANKA User Report* (2005)

# Studien zur Selektivität von Di-triazinyl-pyridinen: EXAFS, TRLFS und quantenchemische Rechnungen

A. Geist, M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, K. Gompper, INE

## Einleitung

Die „Partitioning und Transmutation“-Strategie (P&T) [1, 2] hat zum Ziel, Radionuklide, die über sehr lange Zeiten für die Radiotoxizität von abgebranntem Kernbrennstoff verantwortlich sind, durch Neutronenreaktionen in stabile oder kurzlebige Isotope zu überführen. Betrachtet man die Beiträge der verschiedenen Radionuklidgruppen zur Radiotoxizität, so ist klar zu erkennen, dass die Spaltprodukte nur in den ersten einhundert Jahren den Hauptbeitrag liefern. Dann bestimmen über einige hunderttausend Jahre insbesondere Plutonium (Pu), aber auch die so genannten Minoren Actiniden Neptunium (Np), Americium (Am) und Curium (Cm) die Radiotoxizität. Würden diese Actiniden abgetrennt (Partitioning) und in geeigneten Reaktoren zu kurzlebigen Spaltprodukten umgesetzt (Transmutation), würde sich die Zeit, in der die Radiotoxizität bis auf das Niveau von Natururan abklingt, von weit über 100.000 Jahren auf wenige Jahrhunderte verkürzen [2, 3].

Zur Abtrennung der Actiniden wird weltweit u. a. der Einsatz der Flüssig-flüssig-Extraktion als Trenntechnik untersucht. Diese findet bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe im PUREX-Prozess seit mehr als 50 Jahren Anwendung im technischen Maßstab. Im PUREX-Prozess werden Plutonium und Uran zurückgewonnen, damit sie wieder zur Stromerzeugung eingesetzt werden können. Neptunium könnte durch Modifizierung des PUREX-Prozesses abgetrennt werden. Die Abtrennung von Americium und Curium aus dem verbleibenden

hochradioaktiven Abfallstrom erfolgt wegen ihrer großen chemischen Ähnlichkeit gemeinsam mit den bei der Kernspaltung gebildeten Lanthaniden in einem speziellen Extraktionsprozess. Da jedoch einige Lanthaniden hohe Einfangquerschnitte für Neutronen haben, würden sie die Effektivität der Actinidentransmutation stark herabsetzen. Deshalb müssen sie von Americium und Curium abgetrennt werden, was wegen der genannten großen chemischen Ähnlichkeit äußerst schwierig ist und einen Schlüsselschritt beim Partitioning darstellt.

Die im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten alkylierten 2,6-Di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (BTP, siehe Abb. 1) haben sich als hochselektive Extraktionsmittel zur Abtrennung dreiwertiger Actiniden erwiesen, wobei es erstmalig gelang, diese auch aus prozessrelevanten Lösungen zu extrahieren [4]. Trennfaktoren für Americium bzw. Curium gegenüber Europium (als Vertreter für die Lanthaniden) liegen mit über 100 sehr hoch [5]. Allerdings ist der Grund für diese ausgezeichnete Selektivität nicht verstanden. Für ein umfassendes Prozessver-

ständnis wie auch zur weiteren Verbesserung dieser Extraktionsmittel ist jedoch die Kenntnis der Ursachen ihrer Selektivität unerlässlich.

Zur Aufklärung dieser Frage untersuchten wir im Rahmen des europäischen Forschungsprojekts EUROPART [6] die Komplexverbindungen von Americium, Curium und Europium mit BTP erstmals unter Bedingungen, wie sie für die Extraktion relevant sind. Es wurden zur Untersuchung zwei komplementäre spektroskopische Methoden eingesetzt: EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) [7] und TRLFS (time resolved laser induced fluorescence spectroscopy; zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie).

Wir verglichen frühere Ergebnisse von EXAFS-Messungen an Cm-BTP- und Eu-BTP-Komplexen [8] mit einer EXAFS-Untersuchung des entsprechenden Americiumkomplexes [9]. Ergänzende Messungen mit der Laserfluoreszenzspektroskopie sollten Aussagen liefern, welche BTP-Komplexe in Abhängigkeit vom BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis vorliegen.

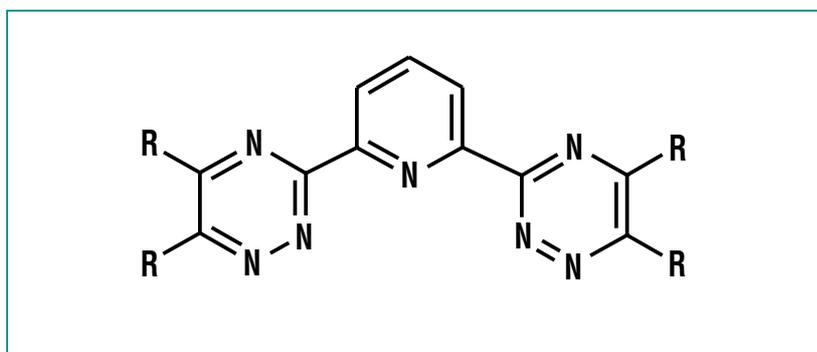
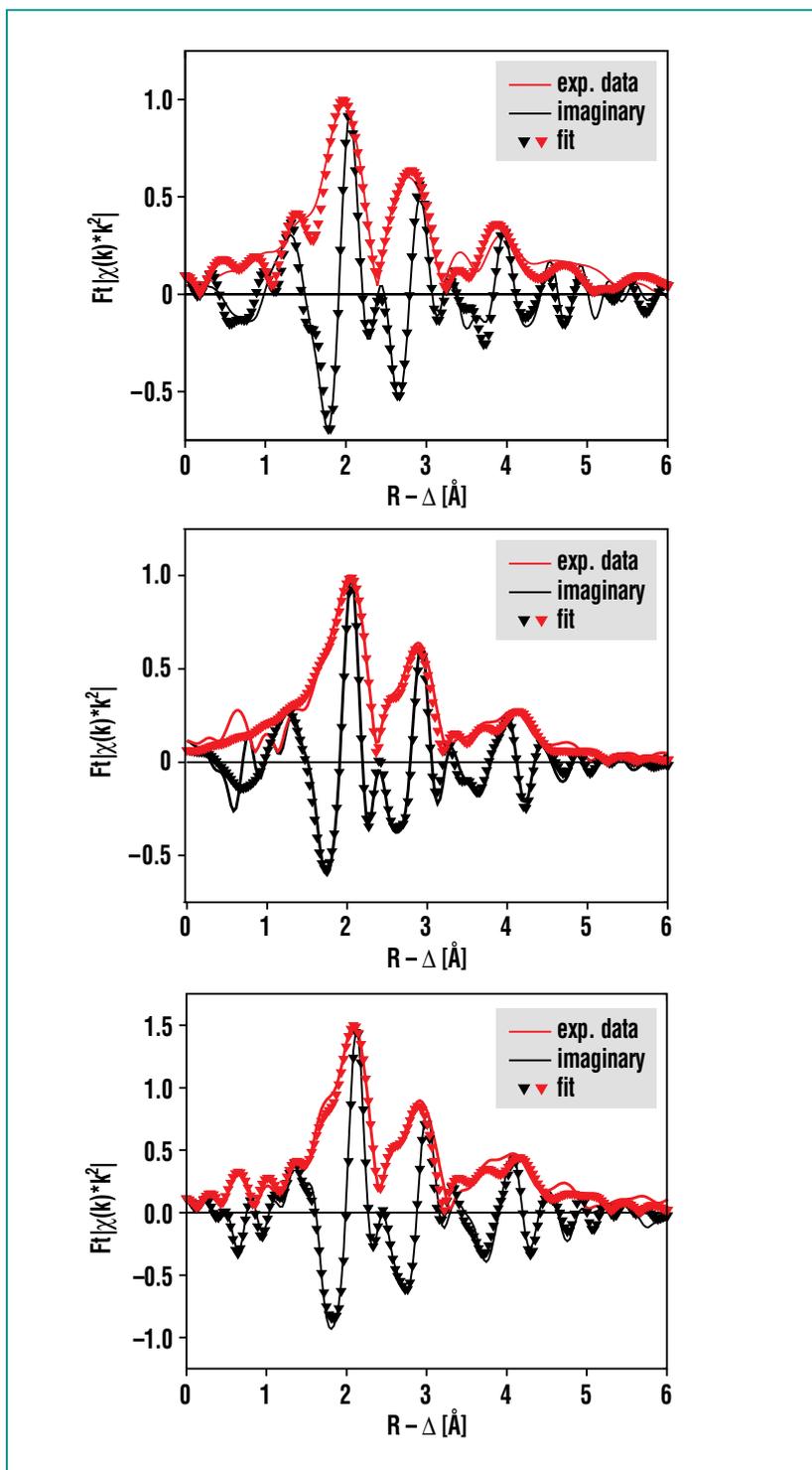


Abb. 1: Chemische Struktur von 2,6-Di(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridinen (BTP).

## EXAFS-Messungen

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine elementspezifische Methode zur Bestimmung der strukturellen Nahordnung von Atomen. Damit lassen sich interatomare Abstände  $R$  sowie Anzahl  $N$  und Art von benachbarten Atomen bestimmen. In dieser Studie wurde die Koordinationsstruktur des Am-BTP-Komplexes in organischer Lösung durch die Analyse des Am-L3-EXAFS-Spektrums ermittelt.

Die EXAFS-Messungen wurden an der „INE-Beamline for Actinide Research“ (INE-Beamline zur Actinidenforschung) [10] an ANKA durchgeführt. Abb. 2 (oben) vergleicht die Fourier-Transformation (FT) des gemessenen Spektrums und die entsprechenden theoretischen Anpassungskurven mit früheren EXAFS-Ergebnissen der Cm-BTP- und Eu-BTP-Komplexe (Abb. 2 Mitte und unten) [8]. Die FT-Daten zeigen im Wesentlichen die das Zentralatom (hier Americium, Curium bzw. Europium) umgebende Koordinationsstruktur. Jeder Peak im FT-Spektrum entspricht einer Koordinationssphäre. Der erste Peak entspricht der aus Stickstoffatomen bestehenden ersten Koordinationssphäre, der zweite einer weiter entfernten Sphäre, bestehend aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, siehe Abb. 3. Die Analyse der Daten zeigte, dass die Koordinationszahl der ersten Sphäre ca. 9 beträgt. Die der zweiten war rund doppelt so hoch (also  $N \approx 18$ ). Dies bedeutet, dass drei BTP-Moleküle das Zentralion koordinieren, also ein Komplex  $M(\text{III})\cdot(\text{BTP})_3$  ( $M = \text{Am}, \text{Cm}, \text{Eu}$ ) mit einem Metallionen-zu-BTP-Ver-

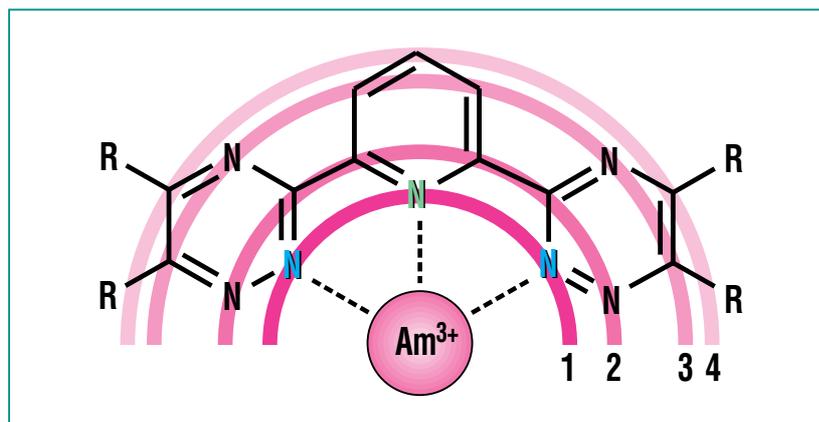


**Abb. 2:** Fouriertransformationen von EXAFS-Spektren der untersuchten BTP-Komplexe (Linien) mit den zugehörigen Viersphären-Anpassungen (Symbole). Von oben nach unten: Am·(BTP)<sub>3</sub>, Cm·(BTP)<sub>3</sub>, Eu·(BTP)<sub>3</sub>.

hältnis von 1:3 vorliegt [9]. Die BTP-Liganden koordinieren das zentrale Metallion über den Pyridinstickstoff (grün in Abb. 3) und über Triazinylstickstoffatome (türkis in Abb. 3). Koordinationszahlen und Bindungsabstände zeigten keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Americium-, Curium- und Europiumkomplexen, die Strukturen sind also gleich. Quantenchemische Rechnungen bestätigten diese Ergebnisse [8]: Die berechneten Bindungslängen im Curium-BTP-Komplex und im entsprechenden Europiumkomplex zeigten keinen Unterschied und stimmten mit den experimentell ermittelten Werten sehr gut überein.

Eine weitere Analyse der EXAFS-Daten wurde mit einem Viersphärenmodell durchgeführt, um die restlichen Stickstoff- und Kohlenstoffatome in den Pyridin- und Triazinylringen der BTP-Liganden zu berücksichtigen. Die Alkyl-Reste an den Triazinylringen wurden dabei nicht berücksichtigt, da sie offensichtlich nicht zum EXAFS-Signal beitragen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Datenqualität des Americium-Spektrums war nicht so gut wie die der entsprechenden Curium- und Europium-Spektren. Dies lag an der geringeren eingesetzten Metallionenkonzentration (ca. 1 mmol/L für Americium, ca. 5 mmol/L für Curium und Europium), was zu größeren statistischen Abweichungen führte.

Vergleicht man die in Tab. 1 angegebenen Daten, so zeigt sich, dass die Ergebnisse für Americium und Curium sich praktisch nicht von denen für Europium unterscheiden. Das heißt also, dass die Ko-

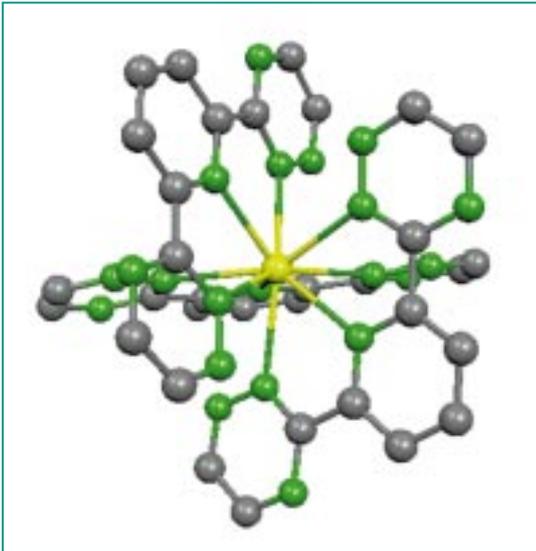


**Abb. 3:** Zur Veranschaulichung der vier Koordinationssphären (siehe Text und Tab. 1) in den untersuchten Komplexen werden diese hier durch Kreisbögen dargestellt. Diese Sphären werden von den Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatomen des BTP-Moleküls gebildet, welche auf den Kreisbögen liegen. Die für die Bindung an das Zentralatom verantwortlichen Stickstoffatome sind gefärbt. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurde nur ein BTP-Ligand dargestellt.

Probe	Sphäre	$N^a$	$R$ [Å]
Am·(BTP) <sub>3</sub>	1	9	2,56 (0,01)
	2	18	3,42(0,02)
	3	18	4,7855 (0,19)
	4	9	5,27 (0,21)
Cm·(BTP) <sub>3</sub> [8]	1	9	2,568 (0,007)
	2	18	3,431 (0,009)
	3	18	4,81 (0,03)
	4	9	5,30 (0,04)
Eu·(BTP) <sub>3</sub> [8]	1	9	2,559 (0,008)
	2	18	3,42 (0,01)
	3	18	4,82 (0,02)
	4	9	5,30 (0,03)

<sup>a</sup> in der Modellierung beim angegebenen Wert fixiert.

**Tab. 1:** Strukturelle Parameter der untersuchten M(III)·(BTP)<sub>3</sub>-Komplexe, wie sie mit einem Viersphärenmodell aus den Daten in Abb. 2 bestimmt wurden. Die Koordinationszahlen  $N$  geben an, wie viele Atome das zentrale Metallion in der jeweiligen Sphäre umgeben.  $R$  gibt die zugehörigen Abstände an. Abgeschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.



**Abb. 4: Berechnete räumliche Struktur der  $M(\text{III})\cdot(\text{BTP})_3$ -Komplexe. Gelb =  $M(\text{III})$  (Americium, Curium oder Europium); grün = Stickstoff; grau = Kohlenstoff; Wasserstoff-Atome und Alkyl-Reste sind nicht gezeigt.**

ordinationsstrukturen der drei  $M(\text{III})\cdot(\text{BTP})_3$ -Komplexe identisch sind (Abb. 4). Die zu beobachtende Selektivität von BTP für Americium und Curium gegenüber Europium ist also nicht durch strukturelle Unterschiede bedingt.

### TRLFS-Messungen

Ergänzend zu den EXAFS-Untersuchungen wurde die Komplexbildung von Curium und Europium mit BTP mit der Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht. Mit dieser Methode lassen sich im Spurenbereich Änderungen der chemischen Umgebung von Curium und Europium bestimmen. In der Versuchsreihe wurden Curium und Europium mit unterschiedlichen Mengen an BTP umgesetzt, und zwar im Konzentrationsverhältnis BTP zu Metallionen von 8 bis 630, und die Fluoreszenzspektren aufgezeichnet.

Abb. 5 zeigt die Fluoreszenzspektren der Komplexe und zum Vergleich auch die der Curium- bzw. Europium-Spezies in wässriger Lösung (Aquospezies) ohne BTP. Die Spektren der Europium-Komplexe änderten sich mit variierendem BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis deutlich. Offensichtlich bildet Europium im untersuchten Bereich des Konzentrationsverhältnisses zwischen 8 und 630 mindestens zwei unterschiedliche Komplexe. Ein Vergleich mit der Literatur [11] zeigte, dass das für hohe BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnisse ( $>300$ ) gefundene Spektrum dem 1:3-Komplex  $\text{Eu}\cdot(\text{BTP})_3$  zuzuordnen ist. Dies heißt, dass sich erst bei BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnissen von über 300 ausschließlich der 1:3-Komplex  $\text{Eu}\cdot(\text{BTP})_3$  bildet. Die bei niedrigeren BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnissen nachgewiesene zweite Spezies konnte als der 1:1-Komplex,  $\text{Eu}\cdot(\text{BTP})$ , identifiziert werden.

Im Gegensatz dazu sind die Spektren der Curiumkomplexe unabhängig vom BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis im untersuchten Bereich gleich. Dies bedeutet, dass sich nur eine Curium-Spezies bildete. Dieser Komplex wurde mittels EXAFS bereits als der 1:3-Komplex, also  $\text{Cm}\cdot(\text{BTP})_3$ , identifiziert. Für ein BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis von mehr als 8 konnten weder der 1:2-Komplex noch der 1:1-Komplex beobachtet werden. Erst bei sehr niedrigen BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnissen von weniger als 3 konnten die 1:1- und 1:2-Curiumkomplexe nachgewiesen wer-

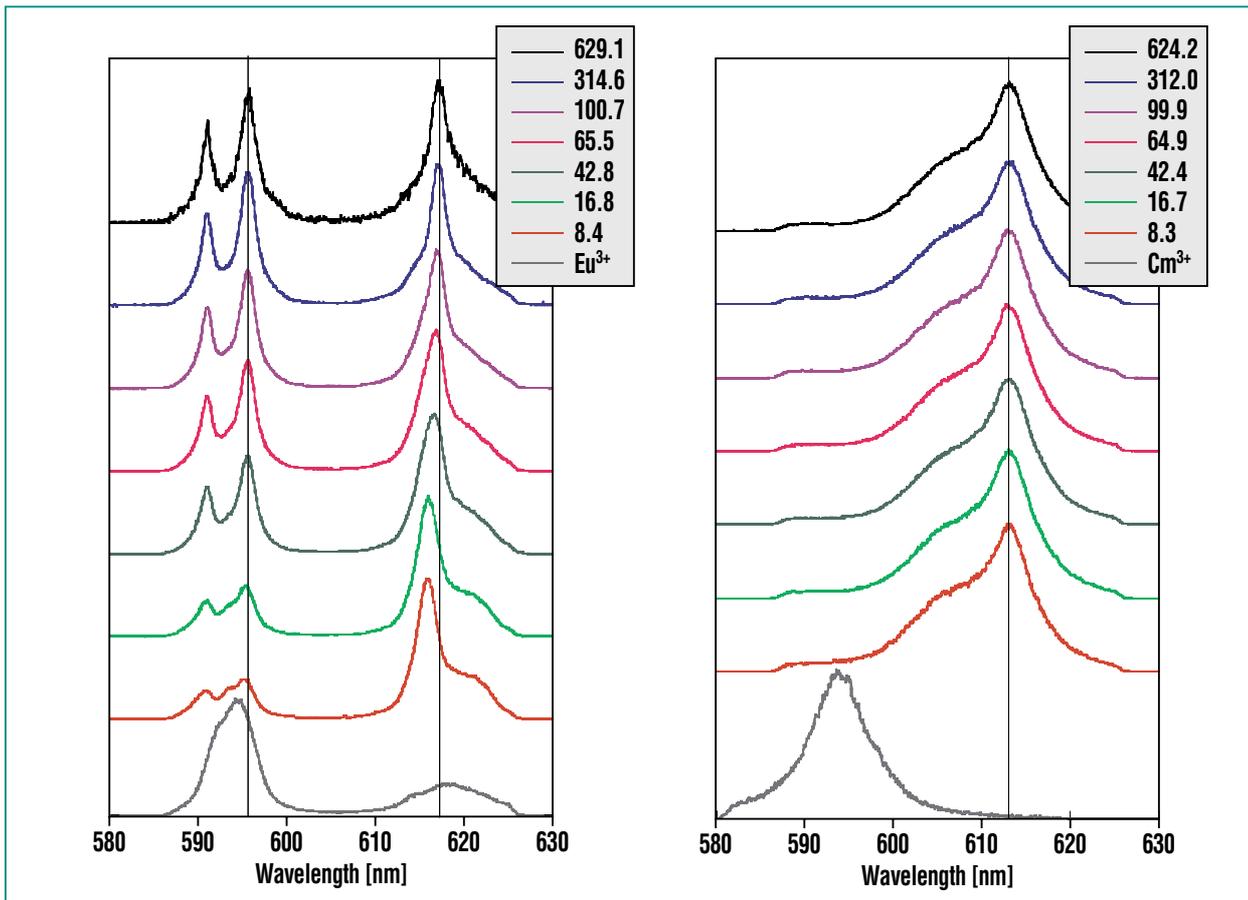
den. Außerdem zeigt Abb. 5, dass das Intensitätsmaximum der Spektren der Curium-BTP-Komplexe mit einer Wellenlänge von 613,0 nm im Vergleich zum reinen Aquoion deutlich nach höherer Wellenlänge verschoben ist, was auf die Bildung eines starken Komplexes zurückzuführen ist.

Es zeigte sich also, dass der Curium-1:3-Komplex  $\text{Cm}\cdot(\text{BTP})_3$  bereits bei wesentlich niedrigerem BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis gebildet wird als der entsprechende Europiumkomplex  $\text{Eu}\cdot(\text{BTP})_3$ . Dies deutet darauf hin, dass die größere Affinität von BTP zu den dreiwertigen Actiniden gegenüber den Lanthaniden (entsprechend einer größeren Bildungskonstante oder einem thermodynamisch stabileren Komplex) als Grund für die bei der Extraktion beobachtete Selektivität angesehen werden kann.

Durch die Kombination von EXAFS- und TRLFS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die große Selektivität von BTP gegenüber den dreiwertigen Actiniden keine Ursachen in der Struktur der Komplexe hat, sondern auf Unterschieden der thermodynamischen Stabilität der gebildeten 1:3-Komplexe beruht.

### Ausblick

Gegenwärtig werden die röntgenspektroskopischen Studien an der INE-Beamline und die Laserfluoreszenzmessungen in den INE-Labors auf andere vielversprechende Extraktionsmittel ausgeweitet. Die Ergebnisse der Untersuchungen tragen zu einem besseren Verständnis der Actiniden-Komplexchemie bei. Sie unter-



**Abb. 5: Fluoreszenzspektren von Europium (links) und Curium (rechts) als Funktion des (in der Legende angegebenen) BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnisses. Unten zum Vergleich die Spektren des  $\text{Eu}^{3+}$  bzw.  $\text{Cm}^{3+}$  Aquoions. Links ist zu erkennen, dass sich das Europium-Fluoreszenzspektrum mit dem BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis ändert. Dies bedeutet die Anwesenheit von wenigstens zwei unterschiedlichen Europium-Komplexen. Im Gegensatz dazu ändert sich das Curium-Fluoreszenzspektrum nicht, was die Anwesenheit nur eines Curium-Komplexes im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich bedeutet.**

stützen aber auch die Entwicklung neuer hochselektiver Extraktionsmittel, welche schließlich Anwendung in Trennprozessen finden können. Diese Arbeiten werden zum Teil im Rahmen des EU-Exzellenznetzwerks für Actinidenforschung ACTINET durchgeführt.

### Zusammenfassung

Im Rahmen des europäischen Forschungsprojekts EUROPART wer-

den Verfahren untersucht, um diejenigen Radionuklide aus abgebrannten Kernbrennstoffen abzutrennen, die für deren Radiotoxizität über lange Zeiträume verantwortlich sind. Dies sind Plutonium und die Minoren Actiniden (Neptunium, Americium und Curium). Ein Schlüsselschritt ist dabei die Trennung von Americium und Curium von den sich chemisch ähnlich verhaltenden Lanthaniden, welche bei der Kernspaltung entste-

hen. Di(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine, hochselektive Extraktionsmittel für diese Trennung, wurden am INE entwickelt und getestet. Allerdings ist deren Selektivität bislang nicht grundlegend verstanden. Deshalb wurden vergleichende Untersuchungen an Americium, Curium und Europium, welche in organischer Lösung mit BTP komplexiert wurden, durchgeführt. EXAFS und TRLFS sowie komplementäre quanten-

chemische Rechnungen haben gezeigt, dass sich die hohe Selektivität von BTP nicht durch strukturelle Unterschiede zwischen Ac-

tiniden- und Lanthaniden-Komplexen erklären lässt. Stattdessen liegt der Grund der hohen Selektivität in der höheren thermodyna-

mischen Stabilität der Actiniden-Komplexe gegenüber den Lanthaniden-Komplexen.

## Literatur

- [1] *Actinide and fission product partitioning and transmutation, status and assessment report*. OECD Nuclear Energy Agency: Paris, 1999
- [2] A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, Th. Fanghänel, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe 2004*, 36 (2), 97-102
- [3] J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, H.-W. Wiese, G. Heusener, J. Thommasi, G. Youinou, *Nuclear Energy 2003*, 42 (5), 263-277
- [4] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1999, 17 (5), 1155-1170
- [5] C. Madic, M.J. Hudson, J.-O. Liljenzin, J.-P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, *New partitioning techniques for minor actinides*. EUR 19149, European Commission: Luxembourg, 2000
- [6] *Integriertes Projekt EUROPART*, FI6W-CT-2003-508854
- [7] M.A. Denecke, *Actinide Speciation using X-ray Spectroscopic Methods*, *Coord. Chem. Rev.* (eingeladener Beitrag; angenommen)
- [8] M.A. Denecke, A. Rossberg, P.J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 8418-8425
- [9] M.A. Denecke, A. Geist, M. Weigl, P.J. Panak, B. Schimmelpfennig, *ANKA Annual Report 2005*, S. 86-87, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
- [10] M.A. Denecke, J. Rothe, K. Dardenne, H. Blank, J. Hormes, *Phys. Scr.* 2005, T115, 1001-1003
- [11] S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 6745-6751

# Bestimmung der lokalen Struktur von Dotiersubstanzen in nanoskaligen Wasserstoffspeichermaterialien mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie

A. Léon, M. Fichtner, INT; J. Rothe, INE

## Anwendung von XAS bei nanoskaligen Wasserstoffspeichermaterialien

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie hat sich zum bevorzugten Verfahren für die Bestimmung nanoskaliger Domänen in der Material- und Umweltwissenschaft entwickelt. Dieses Verfahren mit seinen besonderen Stärken, wie z. B. Elementspezifität, wurde bereits erfolgreich bei ungeordneten Systemen in der Katalyse, anorganischen Chemie, der Actinidenforschung usw. angewandt. Sein Einsatz bei nanoskaligen Wasserstoffspeichermaterialien ermöglichte nun die Bestimmung des Valenzzustandes und der lokalen Struktur in der Umgebung der Dotiersubstanz. Lokale Abweichungen von der mittleren Struktur scheinen die Ursache einiger besonderer Eigenschaften dieser Materialien, z. B. ihrer Kinetik und Wasserstoffspeicherkapazität, zu sein.

## Wasserstoffspeicherung

Wasserstoff ist im Gegensatz zu fossilem Brennstoff keine Energiequelle, sondern ein Energieträger. Dies bedeutet, dass die Energie nicht direkt verfügbar ist, sondern erzeugt, gespeichert, transportiert und verteilt werden muss. Darüber hinaus ist Wasserstoff ein Gas, das als Kraftstoff nicht leicht handhabbar ist. Die technischen Herausforderungen von der Herstellung bis zur Verteilung von Wasserstoff sind beträchtlich, bevor eine Wasserstoffwirtschaft aufgebaut werden kann.

Unser Interesse konzentriert sich auf die Speicherung von Wasserstoff. Grundsätzlich gibt es drei verschiedene Arten, Wasserstoff zu speichern (s. Abb. 1): als komprimiertes Gas, als tiefkalte Flüssigkeit oder in Form chemischer Verbindungen, die mittels reversibler chemischer Reaktionen Wasserstoff abgeben können. Die Hochdruckspeicherung und Kryospeicherung wurden zwar in Versuchsfahrzeugen bereits getestet, sind jedoch mit beträchtlichen Einschränkungen hinsichtlich des Energieverbrauchs und der tiefen Temperaturen sowie mit einem beträchtlichen Verlust an verdampftem Wasserstoff verbunden. Hinzu kommen Fragen der Sicherheit. Eine praktische Lösung wäre, Wasserstoff in einem Material zu speichern, das ihn in großen Mengen leicht aufnehmen und wieder freisetzen kann. Die Speicherung in nanoskaligen Materialien erfolgt mittels der Physisorption von molekularem Wasserstoff. Zu solchen

Nanomaterialien zählen nanostrukturierte Kohlenstoff oder metallorganische Verbindungen. Bei Metallen, intermetallischen Verbindungen oder komplexen Hydriden geschieht die Speicherung mit Hilfe der Chemisorption [1,2]. Bei mobilen Anwendungen ist die Nutzung eines derartigen Speichersystems davon abhängig, dass ein Material gefunden wird, das verschiedene Voraussetzungen erfüllt. Dazu zählen unter anderem eine reversible Wasserstoffspeicherkapazität von mehr als 6 Gew.%, eine Auftankzeit von weniger als 5 Minuten sowie ein idealer Betriebstemperaturbereich zwischen 80 °C und 100 °C. Die Entwicklung eines solchen Materials stellt eine große Herausforderung dar. Bei dem einzigen bisher zur Verfügung stehenden System mit günstigen Eigenschaften bezüglich Speicherkapazität und Kinetik handelt es sich um das komplexe Aluminiumhydrid Natriumalanat.

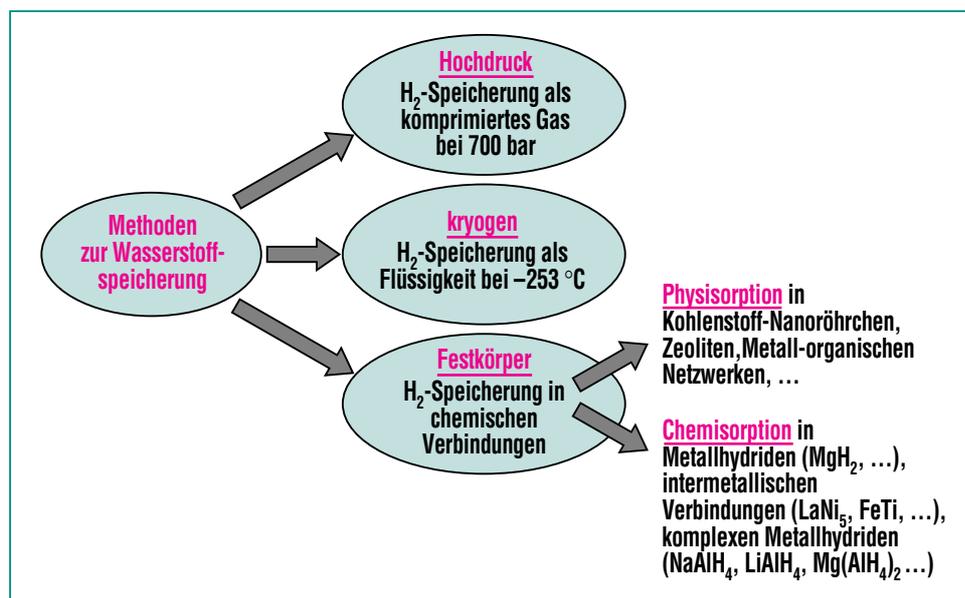


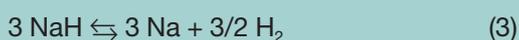
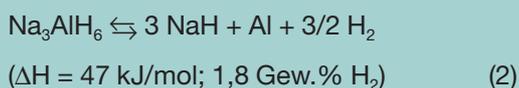
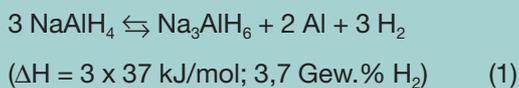
Abb. 1: Diagramm der verschiedenen Methoden zur Wasserstoffspeicherung.

## Natriumalanat als Wasserstoffträger

### Eigenschaften des reinen Materials

Natriumaluminiumhydrid oder auch Natriumalanat,  $\text{NaAlH}_4$ , gehört zur Familie der komplexen Metallhydride. Natriumalanat ist aufgrund seines hohen Wasserstoffgehaltes und günstiger thermodynamischer Eigenschaften der zur Zeit vielversprechendste verfügbare Energieträger.

Reines Natriumalanat schmilzt bei  $183\text{ °C}$ . In einem ersten Schritt werden von den Schmelzen  $3,7\text{ Gew.}\%$  Wasserstoff bei einer Temperatur von etwa  $240\text{ °C}$  freigesetzt. Bei den Produkten der Abbaureaktion handelt es sich um festes Hexahydrid,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ , und elementares Al. In einem zweiten Schritt erfolgt der Abbau von  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  bei etwa  $300\text{ °C}$  unter Freisetzung von  $1,8\text{ Gew.}\%$   $\text{H}_2$  und Bildung zweier fester Phasen, Natriumhydrid,  $\text{NaH}$ , und Al. In einem dritten Schritt wird  $\text{NaH}$  bei einer Temperatur über  $400\text{ °C}$  abgebaut. Diese Temperatur erscheint jedoch für praktische Anwendungen zu hoch; siehe Gleichungen 1, 2 und 3.



Läßt man den dritten Schritt außer Acht, so führt der Abbau von reinem Alanat zu einer Wasserstoffspeicherkapazität von  $5,6 \text{ Gew.}\%$ . Bereits die isotherme Desorption der reinen,  $30 \text{ Minuten}$  lang in der Kugelmühle gemahlene Verbindung findet unterhalb der Schmelztemperatur statt. Allerdings werden innerhalb etwa  $10.000 \text{ Sekunden}$  nur  $1,5 \text{ Gew.}\%$  Wasserstoff freigesetzt. Darüber hinaus ist die Kinetik der Rehydrierung zu langsam und findet ausschließlich unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen statt. Die Kinetik des reinen Werkstoffs ist somit für praktische Anwendungen ungünstig.

### Kinetik von dotiertem Natriumalanat

Die Eigenschaften von Natriumalanat können durch Zusatz von Metallverbindungen drastisch verändert werden [3]. Bei dem dotierten Material wird der Was-

serstoffaustausch beschleunigt und die Reaktion findet unterhalb des Schmelzpunktes bei etwa  $100\text{ °C}$  statt. Bislang wurden zahlreiche Metallverbindungen als Dotiersubstanzen getestet. Von diesen Substanzen konnten insbesondere  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  als Zusatz die Kinetik und Wasserstoffspeicherkapazität verbessern.

Abb. 2 zeigt die isotherme Kinetik von mit  $5 \text{ mol.}\%$  Ti auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  bzw.  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$ -dotiertem Natriumalanat. Die Proben wurden durch Vermahlen einer geeigneten Natriumalanatmenge mit dem Dotiersubstanz in einer Kugelmühle für eine Dauer von  $30 \text{ Minuten}$  unter Argonatmosphäre hergestellt und bei  $150\text{ °C}$  bei einem Restwasserstoffdruck von  $0,3 \text{ bar}$  abgebaut. Zum Vergleich werden auch die kinetischen Eigenschaften einer  $30 \text{ Minuten}$  lang in der Kugelmühle gemahlene und undotierten Probe gezeigt.

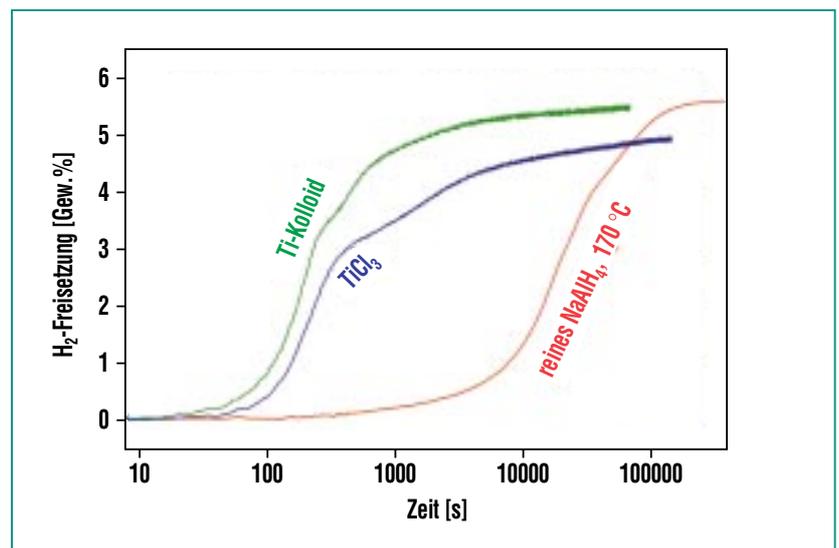


Abb. 2: Isotherme Zersetzungskinetik des ersten Desorptions-schrittes von reinem  $\text{NaAlH}_4$  bei  $170\text{ °C}$  und von mit  $5 \text{ mol.}\%$  Ti auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  oder  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  dotiertem Na-Alanat bei  $150\text{ °C}$  unter einem  $\text{H}_2$ -Hintergrunddruck von  $0,3 \text{ bar}$ .

Der Abbau des dotierten Materials hängt in starkem Maße von der Dotiersubstanz und der Mahlbedingungen ab. Tatsächlich wurden innerhalb von 700 Sekunden 4,5 Gew.% H<sub>2</sub> aus mit Ti-Kolloid dotiertem Natriumalanat freigesetzt. Bei Verwendung der mit TiCl<sub>3</sub> dotierten Probe wurden dazu 8000 Sekunden benötigt. Im Vergleich führt der Abbau von gereinigtem NaAlH<sub>4</sub>, das 30 Minuten lang in der Kugelmühle gemahlen und dann bei einer Temperatur von 170 °C gehalten wurde, zu einer theoretischen Freisetzung von 5,6 Gew.% Wasserstoff. Allerdings verläuft in diesem Fall die Abbaureaktion sehr langsam. Das Diagramm zeigt deutlich die Vorteile der Verwendung von nanoskaligem Ti als Substanz für die Dotierung.

In Abb. 3 ist die über die Desorptionsdauer freigesetzte Wasserstoffmenge für den ersten und

neunten Dehydrogenierungszyklus von mit 5 Mol.% Ti auf der Basis von Ti<sub>13</sub>-6THF dotiertem Natriumalanat, das 2 Minuten, 30 Minuten bzw. 180 Minuten in der Kugelmühle gemahlen wurde, dargestellt. Diese Proben werden mit (bm2), (bm30) bzw. (bm180) bezeichnet. Es zeigt sich, dass die Proben (bm180), (bm30) bzw. (bm2) 5 Gew.% H<sub>2</sub> im ersten Desorptionszyklus innerhalb von 500 s, 2000 s bzw. 10000 s freisetzen. Während der nachfolgenden Zyklen verlangsamt sich die Kinetik der Proben. Ab dem vierten Zyklus lässt sich keine deutliche Änderung der Desorptionskinetik mehr feststellen. Bei allen Proben werden 5,5 Gew.% H<sub>2</sub> nach der ersten Abbaureaktion freigesetzt. Danach nimmt die Speicherkapazität kontinuierlich ab und erreicht nach 4 Zyklen für die Proben (bm180) und (bm30) einen Wert von 4,5 Gew.% H<sub>2</sub>.

### Warum benötigen wir die Röntgenabsorptionsspektroskopie?

Die Wasserstoff-Austauschkinetik des dotierten Natriumalanats hängt stark von der Natur des Dotierungsmittels und der Dauer des Mahlens ab. Neben der Reaktionskinetik variiert auch die Wasserstoffspeicherkapazität des Materials. Bisher sind sowohl Röntgen- (XRD) [4,5] und Neutronenbeugung (PND) [6,7], als auch elektronenmikroskopische Verfahren (SEM/TEM) [8,9] eingesetzt worden, um die diesem Verhalten zugrunde liegenden Mechanismen zu verstehen. Überraschenderweise zeigen die XRD- oder PND-Beugungsmuster der Alanat-Proben bei verschiedenen Stadien der Reaktion keine Reflektionen von metallischem Ti oder irgendeiner anderen Ti-Phase. Weiterhin konnten bei TEM-Aufnahmen in Kombination mit Elementaranalysen keinerlei Ti-Partikel nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass die Partikelgröße unter 0,8 nm liegen muss. Diese Ergebnisse führten zu der Frage nach der chemischen Natur des Titans (Valenzzustand) und seiner Verteilung in der Alanatphase (bleibt es an der Oberfläche dispergiert oder wird es in die Gitterstruktur eingebaut?). Unter diesen Umständen ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) in idealer Weise geeignet, die lokale atomare Umgebung des Titans im Dotierungsmittel und in den verschiedenen Stadien der Hydrogenierung/Dehydrogenierung in den dotierten Natriumalanat-Proben aufzuklären. Tatsächlich stellt diese Methode eine lokale Sonde

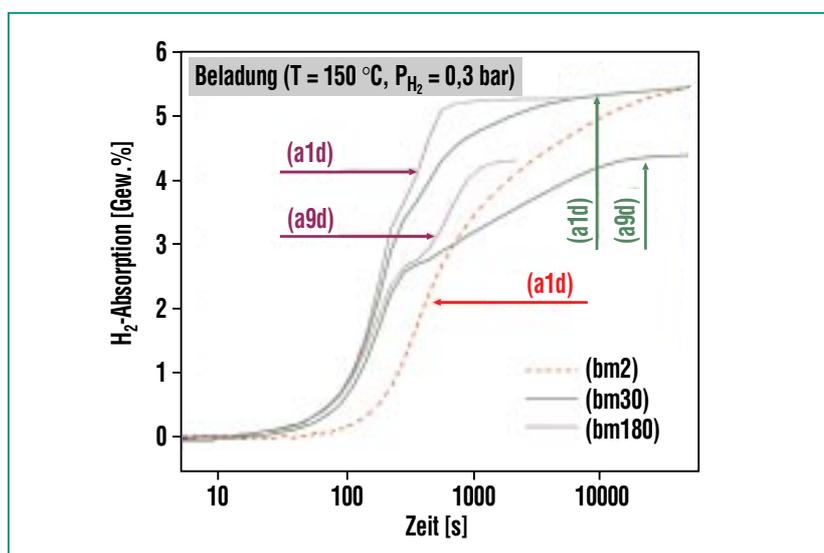


Abb. 3: Desorptionskinetik von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von Ti<sub>13</sub>-6THF dotiertem Na-Alanat bei 150 °C unter einem H<sub>2</sub>-Hintergrunddruck von 0.3 bar. Die Kurven repräsentieren den ersten und den neunten Zyklus der Proben (bm30) und (bm180). Für die Probe (bm2) ist nur der erste Zyklus gezeigt.

dar, die mit ihrer Elementselektivität die Untersuchung des chemischen Zustands, der Koordinationsgeometrie und elektronischen Struktur von Nanopartikeln ermöglicht [10]. Direkte Informationen über Art, Anzahl und Abstand benachbarter Atome einer spezifisch angeregten Atomsorte können hiermit gewonnen werden.

### Anwendung der Röntgenabsorptionsspektroskopie auf Ti-dotiertes Natriumalanat

Röntgenabsorptionsmessungen der verschiedenen Proben wurden an der Ti K-Kante (4966 eV) durchgeführt. Hierbei kamen die

Experimentierstationen der XAS- und der INE-Beamline an ANKA zum Einsatz. Die Ti K-Röntgenabsorptionsspektren einer Ti-Metallfolie, von reinem  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  wurden in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Aufgrund der niedrigen Ti-Gesamtkonzentration in den dotierten Alanat-Proben mussten diese Spektren durch Messung der Ti-Röntgenfluoreszenz mit Hilfe eines Halbleiterdetektors registriert werden. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Als Probenhalter wurden speziell für diese Proben entwickelte Zellen (Abb. 4) eingesetzt, die den Ausschluss von Luft während des Probentransfers zur Beamline und der Messungen sicherstellen.

### Der chemische Zustand von Titan in mit Ti-Precursoren dotiertem Natriumalanat

Abb. 5 zeigt die normierten Ti-K-XANES-Spektren von dotiertem Natriumalanat nach einer Mahldauer von 2 Min. (bm2), 30 Min. (bm30), nach erstmaliger Wiederbeladung mit 2,3 Gew.% Wasserstoff bei 100 °C und 100 bar  $\text{H}_2$ -Druck (da) sowie nach der neunten Desorption (a9d). Zum Vergleich werden die Spektren von  $\text{TiCl}_3$  und metallischem Titan (Ti) gezeigt. Betrachtet man die erste Ableitung dieser Absorptionskurven, so erkennt man, dass der erste Wendepunkt im Spektrum von  $\text{TiCl}_3$  bei 4972 eV im Spektrum von (bm) auf 4966 eV erniedrigt ist und mit der Kantenlage von metallischem Titan (Ti) übereinstimmt. Während des Mahlvorgangs zersetzt sich das  $\text{TiCl}_3$ , wobei sich der Valenzzustand der Titan-Atome von (+3) zu (0) erniedrigt. Weiterhin zeigt die Analyse der Kantenlage in den Spektren von (da) und (a9d), dass sich dieser Valenzzustand in den darauf folgenden Desorptions- und Absorptionszyklen nicht mehr verändert [11,12,13]. XPS-Analysen haben gezeigt, dass eine Teilreduktion des  $\text{TiCl}_3$  schon nach einer Mahldauer von 2 Min. erfolgt und die Reduktion nach 30 Min. vollständig ist [14]. Im Falle der mit Ti-Kolloiden dotierten Proben zeigen die XANES-Spektren in Abb. 5 erst eine geringfügige Erniedrigung der Kantenlage von 4967 eV auf 4966,5 eV während der ersten Wiederbeladung mit Wasserstoff. Dies legt nahe, dass das Titan in den Clustern von einem Sauerstoff-kooordinierten Zustand („Sub-Oxid“)

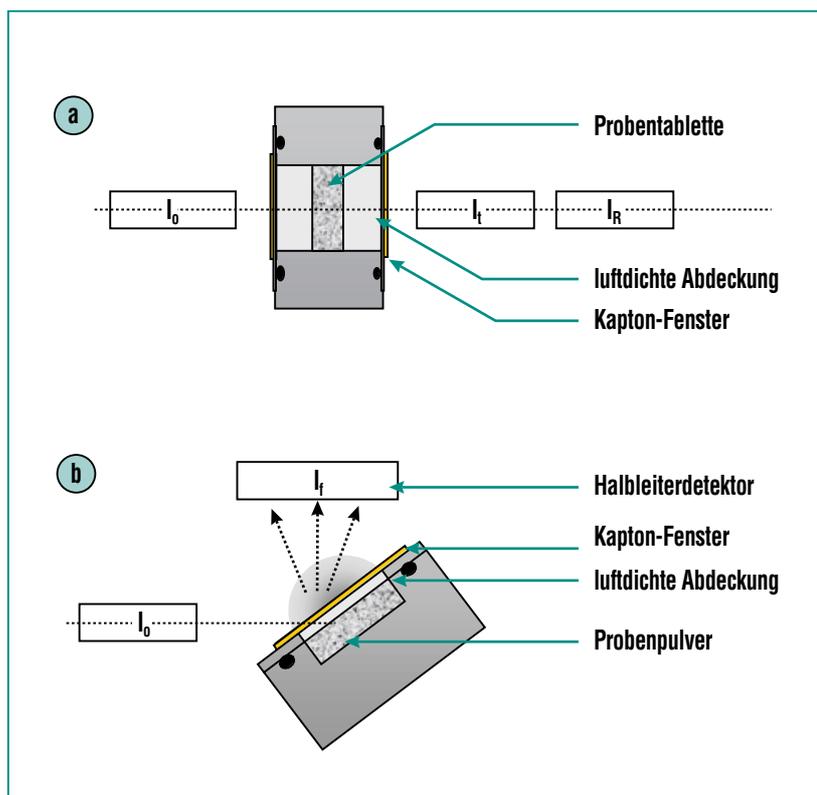


Abb. 4: Probenhalter für Messungen in Transmissionsgeometrie (a) und bei Fluoreszenzdetektion (b).

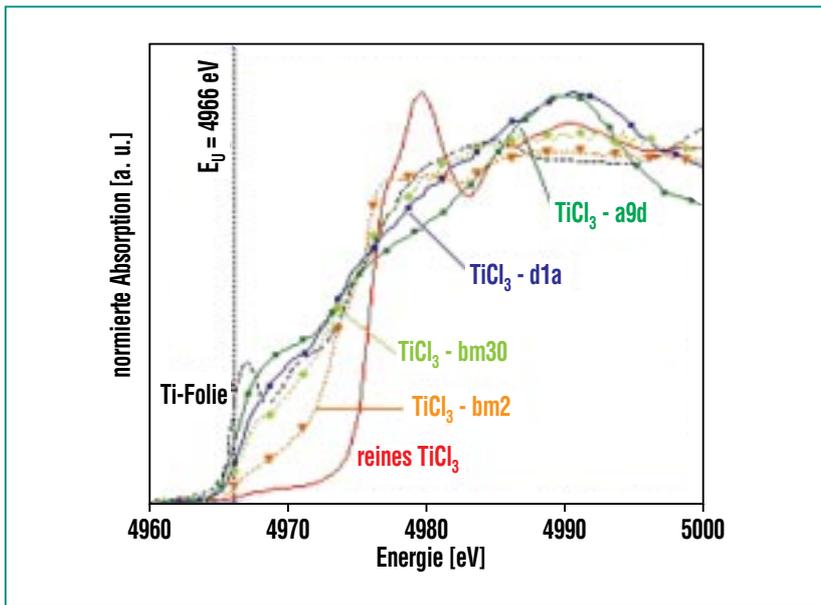


Abb. 5: Normierte Ti-K-XANES-Spektren von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  bei verschiedenen Reaktionsschritten. Die Bezeichnungen bedeuten: nach 2 Min. Mahldauer (bm2), Mahldauer 30 Min. (bm30), nach Wiederbeladung mit 2,3 Gew.% Wasserstoff bei  $100^\circ\text{C}$  unter 100 bar (da) und nach der neunten Desorption (a9d). Zum Vergleich sind die Spektren von reinem  $\text{TiCl}_3$  ( $\text{TiCl}_3$ ) und Ti-Metall (Ti) gezeigt. Die gestrichelte Linie bei 4966 eV gibt die Lage des ersten Wendepunktes im Ti-K-XANES-Spektrum von Ti-Metall an.

bei der Hydrogenierung zum metallischen Zustand wechselt. Diese Vermutung konnte durch XPS-Messungen bestätigt werden.

Nach acht Beladungs-/Entladungszyklen liegt das Titan an der Oberfläche und im Innern der Alanat-Partikel in metallischer Form vor, egal ob  $\text{TiCl}_3$  oder  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  als Dotierungsmittel verwendet wurde [15].

### Die atomare Nahordnung von Titan in mit Ti-Precursoren dotiertem Natriumalanat

Abb. 6 zeigt die Beträge der Fouriertransformationen (FT) der EXAFS Funktionen von  $\text{TiCl}_3$ -dotiertem Na-Alanat (Mahldauer 30 Min.) zu verschiedenen Stadien der Hydrogenierung/Dehydrogenierung. Anhand dieser Abstandsverteilungsfunktionen erkennt man eine deutliche Vergrößerung der Distanz der Atome der ersten Koordinationsschale von Titan in den Proben

(da) und (a8a). Dies weist auf die Ausbildung einer völlig anderen lokalen Umgebung als Folge der Wasserstoff-Zyklierungen hin.

Der Vergleich der Intensitäten der Signale für die Proben (da) und (a8a) legt weiterhin nahe, dass die Zahl der Rückstreuer

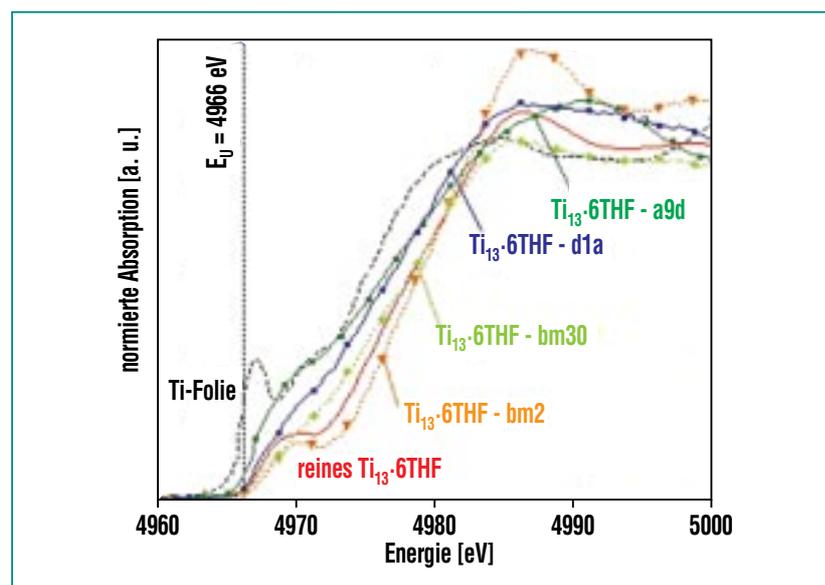


Abb. 6: Normierte Ti-K-XANES-Spektren von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  bei verschiedenen Reaktionsschritten (Bezeichnungen entsprechend Abb. 5). Zum Vergleich sind die Spektren des reinen Ti-Kolloid ( $\text{Ti}_{13}\cdot \text{THF}$ ) und von Ti-Metall (Ti) gezeigt. Die gestrichelte Linie bei 4966 eV gibt die Lage des ersten Wendepunktes im Ti-K-XANES-Spektrum von Ti-Metall an.

und/oder die lokale Ordnung der Nachbarn innerhalb der ersten Koordinationsschale mit der Anzahl der Wasserstoff-Zyklen zunimmt. Der entsprechende Vergleich für das mit Ti-Kolloiden dotierte Na-Alanat in Abb. 7 zeigt, dass hier der Übergang von einer Zweischalen- zu einer Einschalen-Struktur als Folge der Wasserstoff-Zyklierungen stattfindet. In der reinen Kolloidprobe ( $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$ ) entsprechen die Resonanzen bei 1.65 Å und 2.5 Å der Rückstreuung vom Sauerstoff der THF-Hülle bzw. der nächsten Ti-Nachbarn. In den Proben (da) und (a2a) nimmt die Intensität des Sauerstoff-Peaks ab und ist bei (a8a) völlig verschwunden. Dies kann nur bedeuten, dass die über den Sauerstoff gebundene THF-Hülle als Folge der Wasserstoff-Zyklierung von den metallischen Zentren der Kolloide abgetrennt wird. Die Reduzierung des Titans ist ebenfalls in den XANES-Spektren sichtbar. Der verbleibende Peak gewinnt wie im Fall der  $\text{TiCl}_3$ -dotierten Probe mit der Zahl der Wasserstoff-Zyklen (a8a) an Intensität und lässt wieder auf eine Zunahme der lokalen Ordnung schließen.

Eine detaillierte EXAFS-Analyse zeigt, dass die sich im Fall der  $\text{TiCl}_3$ -dotierten Alanate nach einem Zyklus ausbildende lokale Struktur einer gestörten hexagonal dichtesten Packung (ähnlich wie in metallischem Titan) entspricht, während nach acht Zyklen eine Struktur vorliegt, bei der man Titan- und Aluminium-Nachbarn in der lokalen Umgebung findet. Ein Vergleich der EXAFS-Daten mit den Strukturdaten der

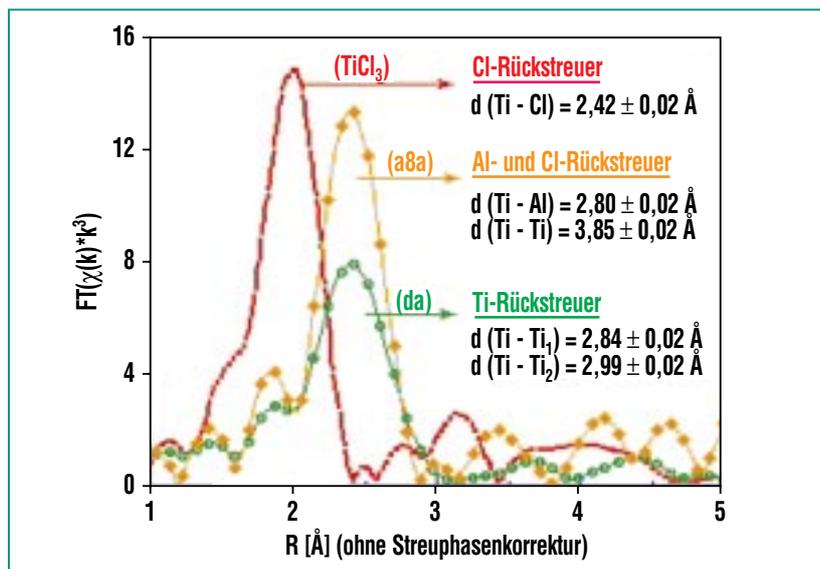


Abb. 7: Fouriertransformationen der  $k^3$ -gewichteten EXAFS  $\chi(k)$ -Funktionen von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  dotiertem Na-Alanat zu verschiedenen Stadien der Dehydrogenierungs-/Rehydrogenierungsreaktion.

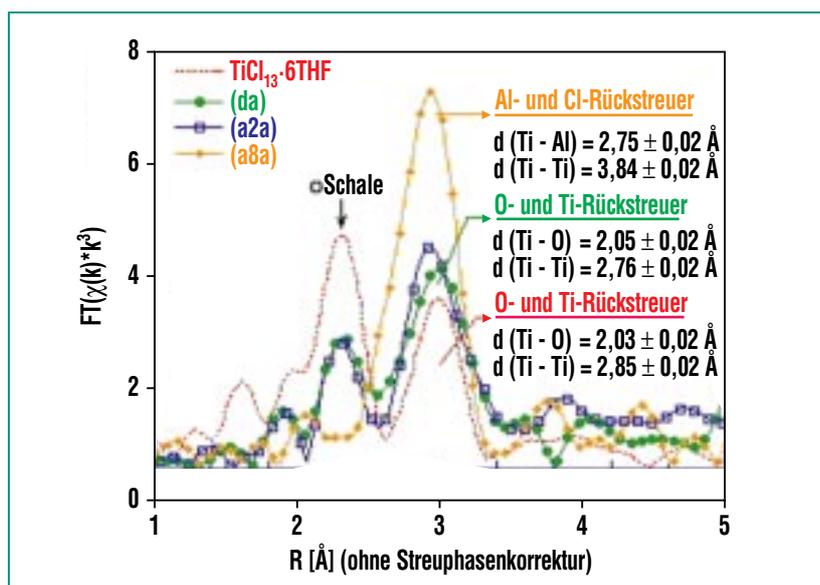


Abb. 8: Fouriertransformationen der  $k^3$ -gewichteten EXAFS  $\chi(k)$ -Funktionen von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  dotiertem Na-Alanat zu verschiedenen Stadien der Dehydrogenierungs/Rehydrogenierungsreaktion.

Legierungsphase  $\text{TiAl}_3$  lässt vermuten, dass sich im Laufe der Wasserstoff-Zyklierungen nanoskalige Ti-Al-Legierungspartikel

ausbilden. Die im Fall der Kolloid-dotierten Probe nach acht Zyklen vorliegende lokale Struktur ist der  $\text{TiCl}_3$ -dotierten Probe nach

acht Zyklen überraschend ähnlich. Die Bildung dieser neuen Ti-Al-Legierungsphase scheint verantwortlich zu sein für die mit der Zeit immer unvollständigere Rückreaktion bei der Zyklisierung

des Na-Alanats und hat somit eine Abnahme der Wasserstoffbeladungskapazität mit der Zahl der Zyklen zur Folge. Die Abnahme der Reaktionsrate der Desorptions-/Absorptionsreaktion muss

somit auch als direkte Folge der Ausbildung dieser lokalen Störstellen innerhalb der Alanat-Struktur erklärt werden.

## Literatur

- [1] M. Fichtner, *Adv. Eng. Mat.*, 7 (2005) 443
- [2] F. Schüth, B. Bogdanovic, M. Felderhoff, *Chem. Commun.*, 20 (2004) 2243
- [3] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.*, 253-254 (1997) 1.
- [4] K. Gross, G. Sandrock, G. Thomas, *J. Alloys Compd.*, 330-322 (2002), 691
- [5] C. Weidenthaler, A. Pommerin, M. Felderhoff, B. Bogdanovic, F. Schüth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 5149
- [6] B. Hauback, H. Brinks, C. Jensen, K. Murphy, A. Maeland, *J. Alloys Compd.*, 358 (2003), 142
- [7] V. Ozolins, E. Majzoub, T. Udovic, *J. Alloys Compd.*, 375 (2004) 1
- [8] G. Thomas, K. Gross, N. Yang, C. Jensen, *J. Alloys Compd.*, 330-332 (2002) 702
- [9] A. Léon, O. Kircher, H. Rösner, B. Décamps, E. Leroy, M. Fichtner, A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compd.*, (2005), doi:10.1016/j.jallcom.2005.04.212
- [10] D. Sayers, B. Bunker, *In X-ray Absorption: Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Koningsberger, D. C.; Prins, R. Eds.; Wiley New York (1988)*
- [11] M. Felderhoff, K. Klementiev, W. Grünert, B. Spielthoff, B. Tesche, J. Bellosta von Colbe, B. Bogdanovic, M. Härtel, A. Pommerin, F. Schüth, C. Weidenthaler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 4369
- [12] A. Léon, O. Kircher, J. Rothe, M. Fichtner, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 16372
- [13] J. Graetz, J. Reilly, J. Johnson, A. Ignatov, T. Tyson, *A. Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 500
- [14] A. Léon, D. Schild, M. Fichtner, *J. Alloys Compd.*, (2005), 404-406 (2005), 766
- [15] A. Léon, O. Kircher, M. Fichtner, J. Rothe, D. Schild, *J. Phys. Chem. B*, (2005), <http://dx.doi.org/10.1021/jp055100b>

# Biomimetische Lichtsammlung

T. S. Balaban, INT; G. Buth, ISS

## Energieträger mittels Photosynthese

Pflanzen und eine Reihe von Bakterien sind in der Lage, ihre eigenen Energieressourcen zu erzeugen, indem sie komplexe Kohlenhydrate aus einfachen Verbindungen wie Kohlendioxid und Wasser oder Schwefelwasserstoff in Anwesenheit von Sonnenlicht synthetisieren. Dieser Vorgang ist als Photosynthese bekannt. Synthetische Verbindungen, die in der Lage sind, Sonnenlicht zu sammeln, indem sie die natürliche Photosynthese nachbilden, sind von großem technischen Interesse aufgrund ihres Potenzials, die Energieversorgungsprobleme der Welt auf umweltfreundliche Weise ohne Emission von Treibhausgasen und ohne Erzeugung nuklearer Abfälle zu lösen. Photosynthetische Organismen funktionieren auch bei diffuser und schwacher Beleuchtung. Das ist bei gegenwärtigen Solarzellen nach dem Stand der Technik nicht der Fall.

Photosynthetische Organismen haben lichtsammelnde Vorrichtungen, so genannte „Antennen“, unter vielfältigen Bedingungen entwickelt. Grüne Schwefelbakterien, die beispielsweise im Schwarzen Meer in Tiefen von mehr als 50 m leben und dennoch Sonnenlicht geringster Intensität einfangen können, haben eine spezialisierte Antennenorganelle, „Chlorosom“ genannt, die auch in anderen filamentösen, nichtschwefeligen grünen Bakterien vorkommt. Nahe der Wasseroberfläche, wo andere Lichtverhältnisse herrschen, besitzen Algen, Cyanobakterien und Purpurbakterien sehr verschiedene lichtsammelnde Pigment-Pro-

tein-Komplexe. Sie unterscheiden sich in ihrem Aufbau, aber nicht in ihrer Funktion von denen irdischer Farne und Pflanzen. Demgegenüber ist die Art und Weise, wie Lichtenergie in den Reaktionszentren tatsächlich in biochemische Energie umgewandelt wird, im Verlauf der Evolution sorgfältig konserviert worden. Die Ladungstrennung und die nachfolgenden Schritte des Elektronentransfers verlaufen in allen Organismen sehr ähnlich und beweisen damit die Existenz eines gemeinsamen Vorfahren.

Die Farbstoffe, die die Energie des Lichts in biochemische Energie umwandeln und die in den Pflanzen über Äonen der Evolution optimiert wurden, sind die Chlorophylle (Chl) oder, in anoxygenen phototropen Bakterien, die Bakteriochlorophylle (BChl).

In den Chromophor-Proteinkomplexen der Pflanzen gewährleistet eine exakte Orientierung der Pigmente durch die Proteinmatrix einen effizienten Energietransfer zum Reaktionszentrum, wo die Ladungstrennung erfolgt (Abb. 1). Allerdings ist die Architektur des Chromophor-Proteinkomplexes der Pflanzen viel zu kompliziert, um in künstlichen lichtsammelnden Anordnungen nachgebildet zu werden. Eine einfachere Methode verwendet selbstorganisierende Chromophore, wie sie bei grünen photosynthetischen Bakterien in ihren chlorosomen Antennensystemen vorkommen. Sie fügen sich zu Nanostäben mit einem Durchmesser von 4 bis 5 nm und Längen bis einigen hundert Nanometer zusammen [1] und können in einer hy-

drophoben, von einer Monolagen-Lipidmembran eingeschlossenen Umgebung existieren.

## Von der Natur lernen

Ausgangspunkt für die biomimetische Lichtsammlung ist die Beobachtung, dass BChl einen hohen Grad an struktureller Ähnlichkeit mit Porphyrinen aufweisen. Porphyrine und besonders die Phthalocyanine sind robuster und leichter verfügbar als BChl und Chl, was sich für den Einsatz in künstlichen lichtsammelnden Einheiten als nützlich erweisen würde.

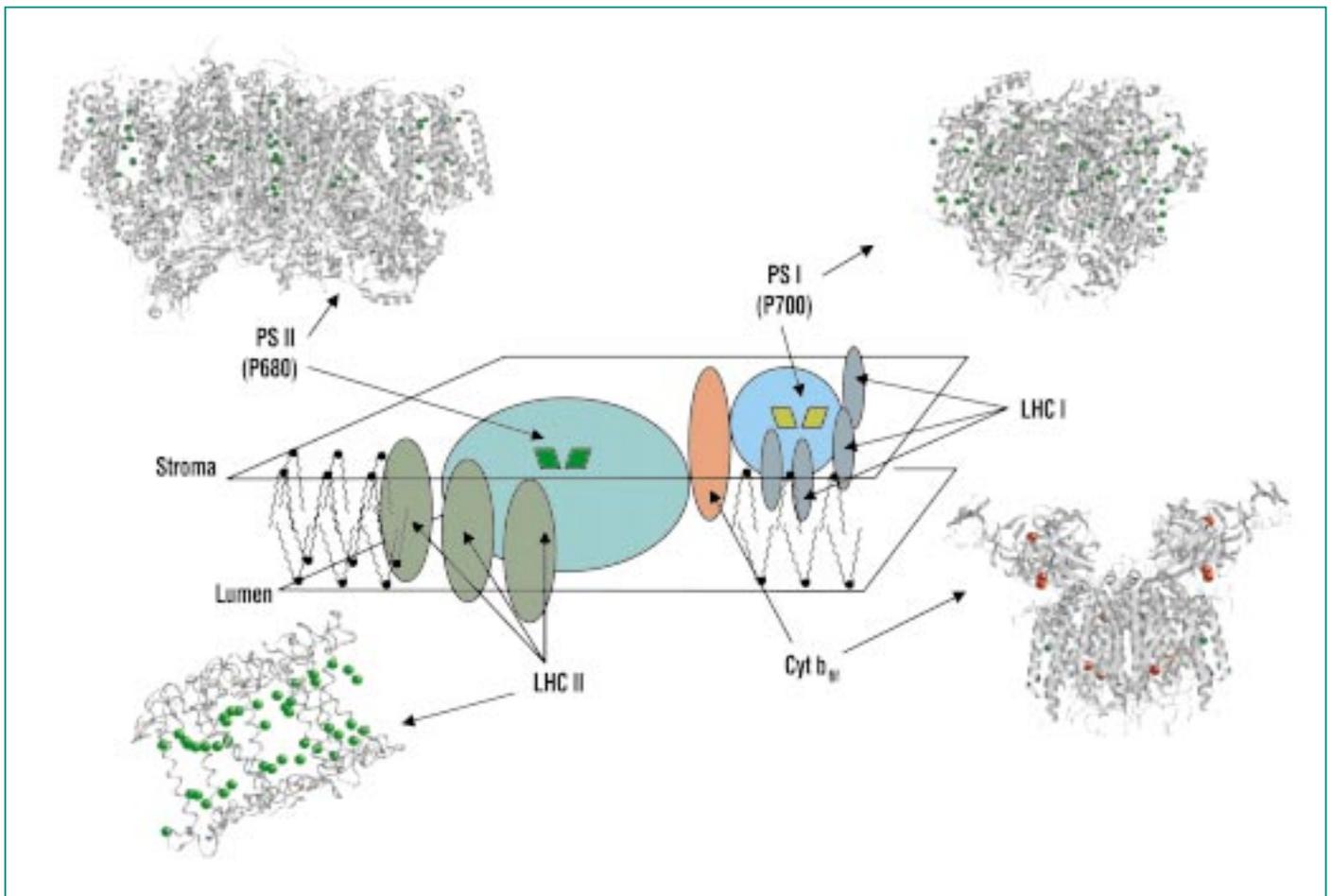
Verschiedene synthetische Porphyrine wurden auf Selbstorganisation programmiert. Dazu wurden an Porphyrine dieselben oder ähnliche funktionelle Gruppen angehängt, wie sie in natürlichen BChl *c*, *d* und *e* vorkommen (Abb. 2). Nicht in jedem Fall wird so eine Selbstorganisation der Porphyrinmoleküle erreicht, beispielsweise dann nicht, wenn sie durch sterische Behinderung der Substituenten unterbunden wird. Wenn sie jedoch eintritt, gibt sie sich durch eine Rotverschiebung und Linienverbreiterung in den optischen Absorptionsspektren zu erkennen (Abb. 3). In diesem Fall flocken große, d.h. für das Auge sichtbare Strukturen aus der Lösung aus (Abb. 4a). In bestimmten Fällen, nämlich wenn die Verbindungen racemisch sind, d.h. beide Händigkeiten des Porphyrinmoleküls gleich häufig vorkommen, weisen die Aggregate röhrenartige Strukturen auf, die denen der natürlichen Chlorosomen sehr ähnlich sehen. Dies wurde mit Rasterkraftmikroskopie und STEM (Abb. 4b) beobachtet [2].

Für zwei Modifikationen eines Zinkporphyrins konnte die Kristallstruktur in einer nichtpolaren Cyclohexan-Umgebung gelöst werden [2]. Bei niedrigen Konzentrationen bildet sich eine tetragonale Modifikation mit sieben Cyclohexan-Molekülen pro Monomer

aus (Abb. 5a). Bei höheren Konzentrationen verläuft die Kristallisation schneller, es bilden sich deutlich kleinere Kristalle. Um deren Struktur aufzuklären bedurfte es der hochintensiven Synchrotronstrahlung. Es ergab sich eine triklone Struktur mit drei Cyclohexan-Molekülen pro Monomer (Abb. 5b). Bei höheren Konzentrationen verläuft die Kristallisation schneller, es bilden sich deutlich kleinere Kristalle. Um deren Struktur aufzuklären bedurfte es der hochintensiven Synchrotronstrahlung. Es ergab sich eine triklone Struktur mit drei Cyclohexan-Molekülen pro Monomer (Abb. 5c).

Bei höheren Konzentrationen verläuft die Kristallisation schneller, es bilden sich deutlich kleinere Kristalle. Um deren Struktur aufzuklären bedurfte es der hochintensiven Synchrotronstrahlung. Es ergab sich eine triklone Struktur mit drei Cyclohexan-Molekülen pro Monomer (Abb. 5c).

Von BChl wurde bislang angenommen, dass ihre Stapel durch Wasserstoffbrückenbindungen sta-



**Abb. 1:** Schematische Darstellung der pflanzlichen photosynthetischen Membran. Die Stroma-Seite zeigt zum Inneren der Zelle, während das Lumen (von Lateinisch „Öffnung“ oder „Licht“) zum Thylakoid-Inneren zeigt. Alle photosynthetischen Untereinheiten sind in der Membran ausgerichtet, so dass der Energietransfer vektorieell abläuft, von den Lichtsammelkomplexen (auf Englisch „Light Harvesting Complex“ LHC I oder LHC II) zu den Photosystemen (PS I [3] oder PS II [4,5,6]). PS I konnte aus einer sehr robusten Erbsenvariation aus Alaska zusammen mit LHC I kokristallisiert werden [7]. Mehrere LHC-I-Kopien umringen das PS I durch Selbstorganisation in der Membran. Das Cytochrom  $b_6$  funktioniert als Protonenübertragungseinheit. Eisenatome sind als rote Kugeln dargestellt. Ein isoliertes Chl-*a*-Molekül (grün) hat eine noch enigmatische Rolle [8,9]. Die Protonenpumpe führt zur ATP-Synthese und gleichzeitig wird das Reduktionsmittel NADPH erzeugt. Beide dienen den Zellen als Energieversorgung, um endergonische biochemische Reaktionen anderswo zu betreiben. Wie das LHC II [10] mit PS II gebunden ist wurde noch nicht entschlüsselt.

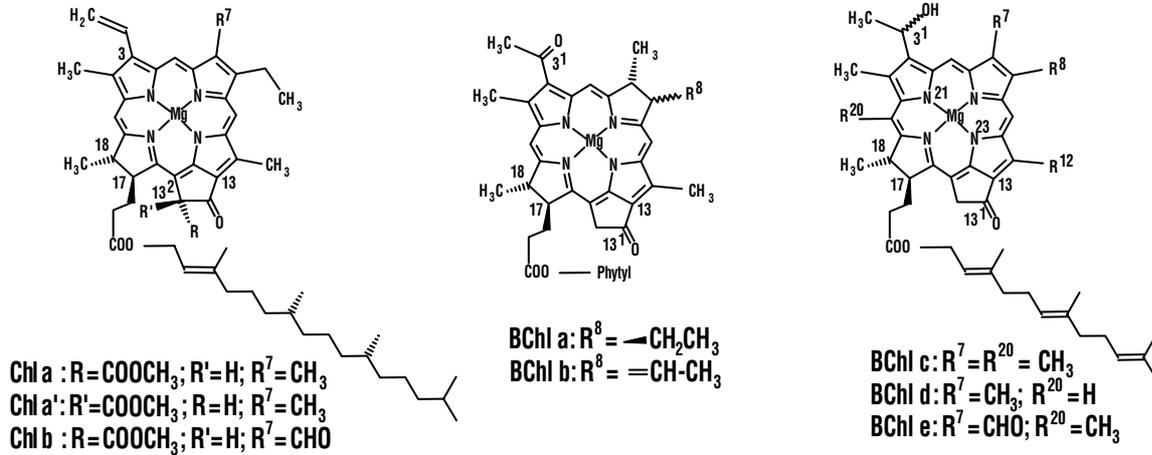
bilisiert werden. Im Falle der Porphyrin-Stapel ist dies ganz klar nicht der Fall: Es stellt sich heraus, dass das Zinkatom von einer Seite der Porphyrinebene an ein Sauerstoffatom der Nachbarebene gebunden ist. Überraschenderweise ist das Zinkatom auf der ande-

ren Seite an ein Sauerstoffatom einer aus der gegenüberliegenden Nachbarebene herausgedrehten Acetylgruppe schwach gebunden. Durch diese Befunde wird auch das hypothetische Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen der BChl in Frage gestellt.

### Zusammenfassung und Ausblick

Durch diese Arbeiten wurde auf dem Weg zur biomimetischen Photosynthese ein weiterer Meilenstein erreicht. Man ist jetzt in der Lage, künstliche Gebilde auf Por-

### Die natürlichen photosynthetischen Chlorophylle und Bacteriochlorophylle



### Unsere perfekten „Mimiken“ von Bacteriochlorophyll c

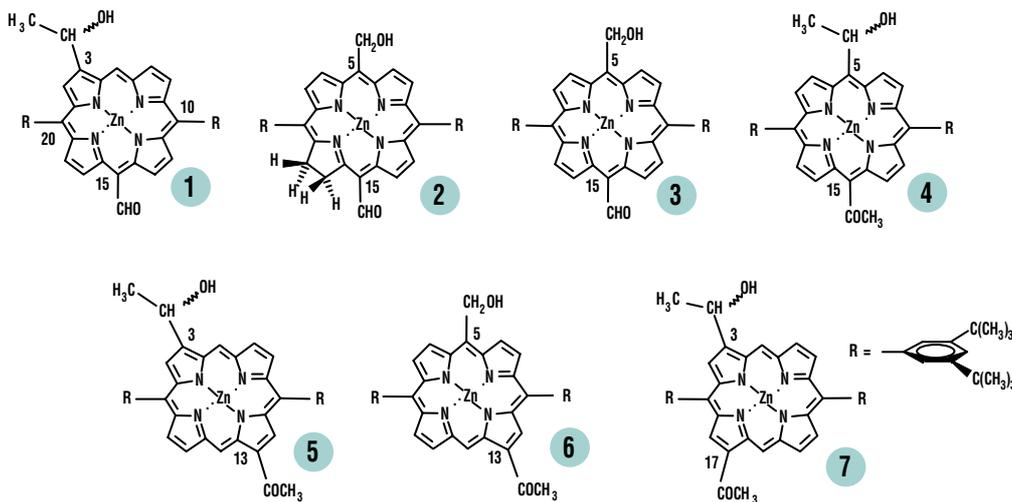


Abb. 2: Porphyrine mit denselben Erkennungsgruppen wie BChl c, d, und e mit Ausnahme von 2, einem Chlorin [2, 11-14].

phyrinbasis mit ähnlichen strukturellen und optischen Eigenschaften wie die natürlichen lichtsammelnden BCHls zu synthetisieren. Auch das Verständnis der Grundlagen konnte erweitert werden; die Strukturaufklärung mit verschiedenen Methoden, unter anderem die

Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung hat dazu beigetragen. Die jüngsten Befunde werden wahrscheinlich bei der Entwicklung künstlicher Antennen, die auch bei schwachem und diffussem Lichteinfall noch effizient arbeiten, und damit für das Design

von Hybridsonnenzellen auf Basis kostengünstiger Kunststofftechnologien von Nutzen sein.

### Danksagungen

Wir danken unseren Mitarbeiter/innen und Kollegen/innen im For-

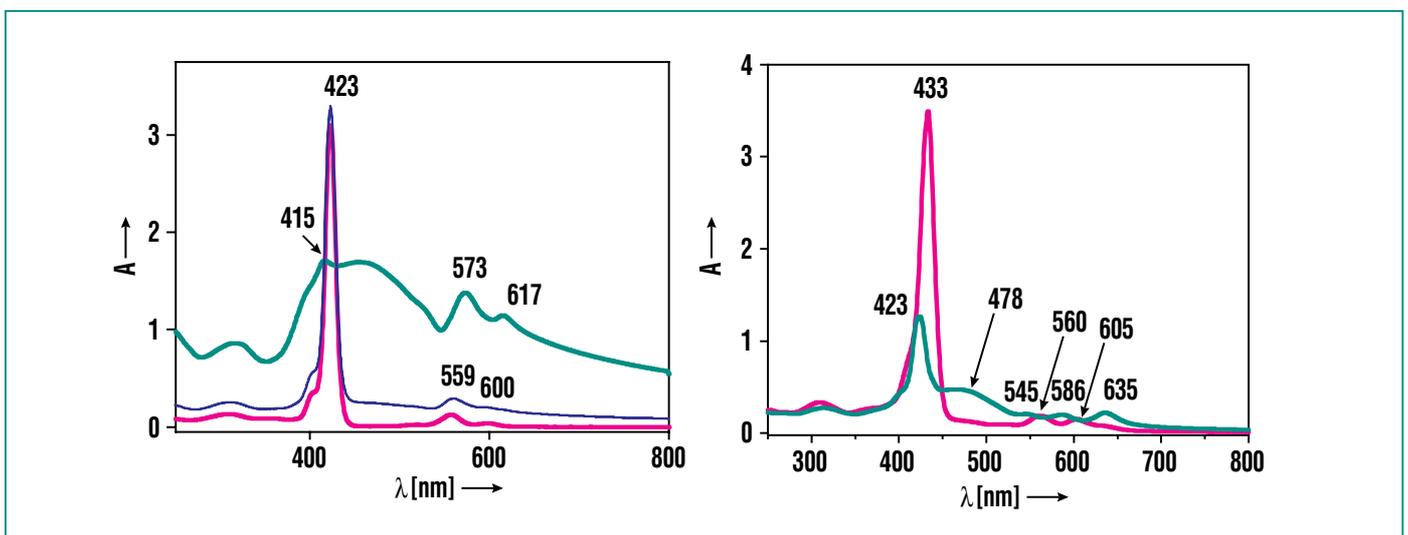


Abb. 3. Typische Absorptionsspektren von selbstorganisiertem Porphyrin 4 (links, grüne Kurve) und 5 (rechts, grüne Kurve). Nach Zersetzung mit Methanol (Kurven in magenta und blau) werden monomere Spektren registriert. Aufgrund verschiedener  $\pi$ -Überlappungen unterscheiden sich die Spektren erheblich. Die Maxima der Aggregate für Soret- und Q-Bänder sind rotverschoben wie bei J-Aggregaten.

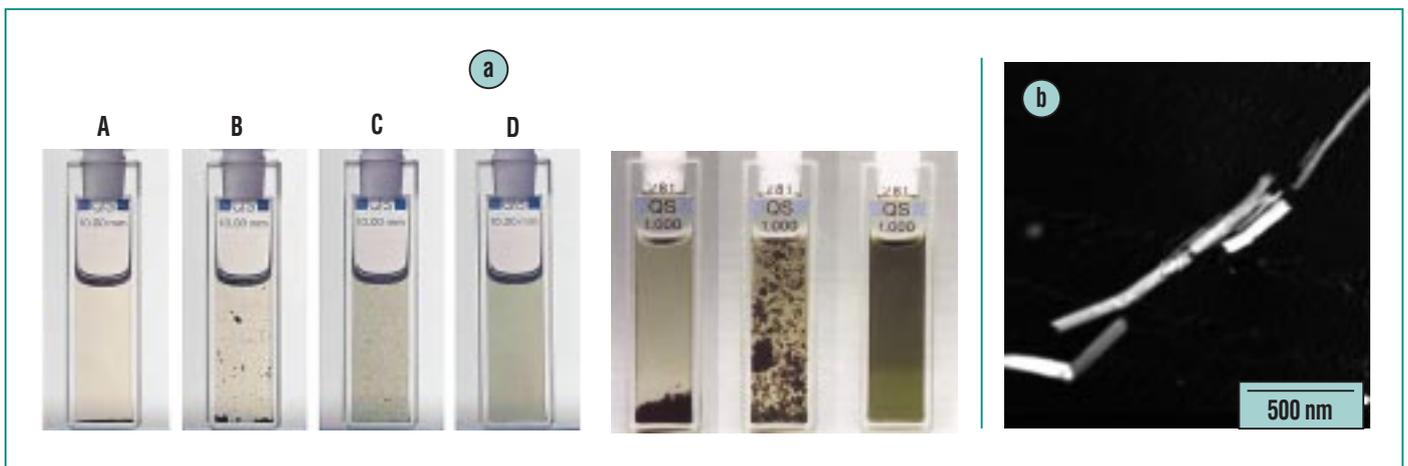
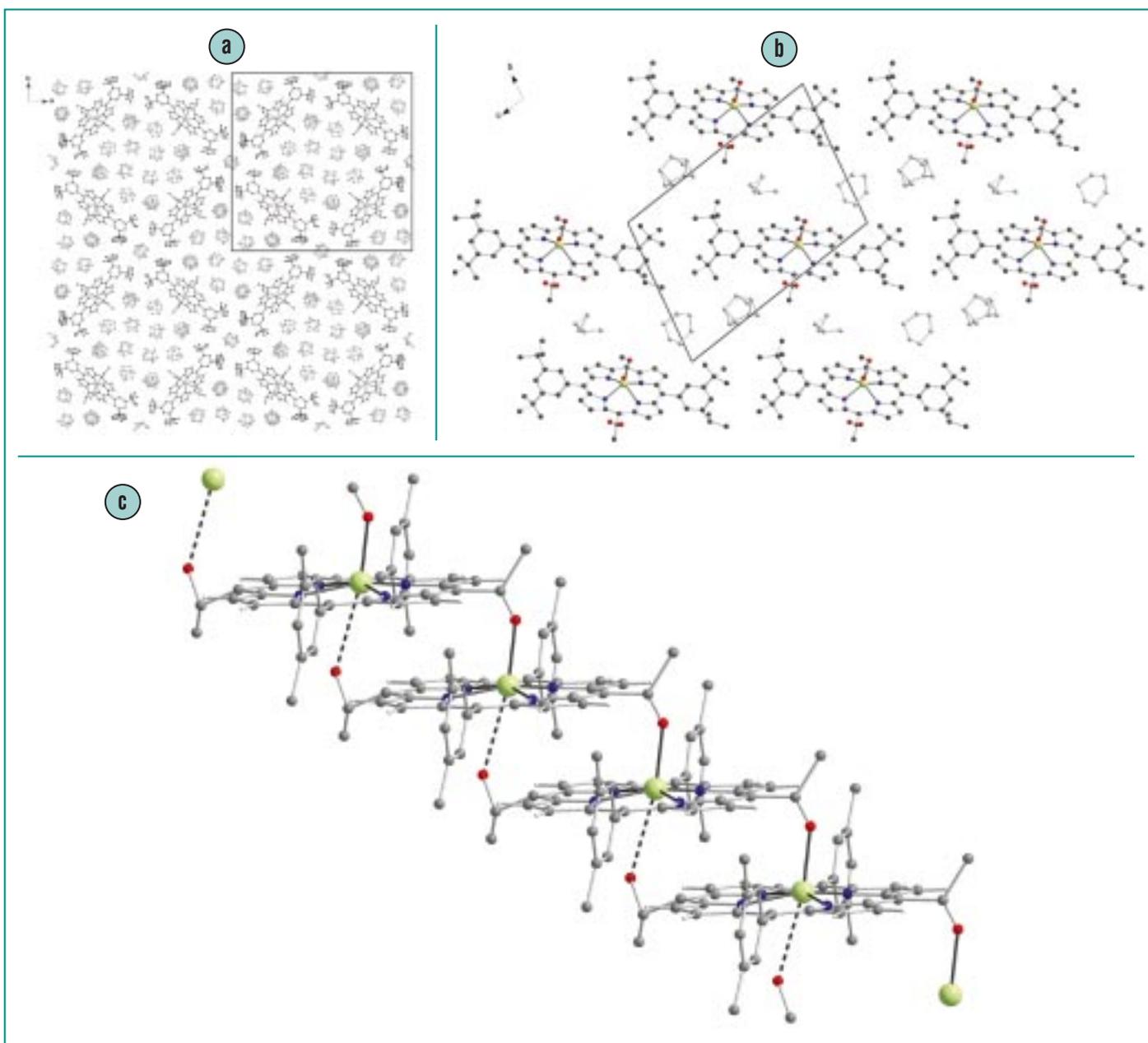


Abb. 4a: A-D Synthetische Porphyrine [14]. Rechts die natürlichen In-vitro-BChl-c-Aggregate [15]. Nicht nur die Farbe, auch das mesoskopische Verhalten ist gleich. Durch Scherkräfte können bei leichtem Schütteln die großen flockigen Aggregate in viel kleinere (ca. 100 nm) Aggregate zerlegt werden – die rechten Küvetten zeigen homogene Suspensionen, die bei längerem Stehen wieder flockige Aggregate bilden. Abb. 4b: STEM-Aufnahme von röhrenförmigen Porphyrinaggregaten [2].

schungszentrum Karlsruhe am Institut für Nanotechnologie und am Institut für Synchrotronstrahlung für die begeisterte und gute Zusammenarbeit, ohne deren Anstrengungen die hier dargestellten

Ergebnisse nicht möglich gewesen wären. Prof. Jean-Marie Lehn sei gedankt für seine Großzügigkeit, die uns ermöglicht hat, sowohl auf gemeinsamen wie auch auf selbstständigen und langfristigen Pro-

jekten zu arbeiten. Partielle finanzielle Unterstützung für die experimentellen Arbeiten am INT wurde durch das DFG-Center for Functional Nanostructures (CFN) an der Universität Karlsruhe ermöglicht.



**Abb. 5a:** Kristallstruktur der Modifikation mit 7 Cyclohexanmolekülen pro Monomer.

**Abb. 5b:** Kristallstruktur der Modifikation mit 3 Cyclohexanmolekülen pro Monomer. Fehlgeordnetes Cyclohexan füllt den Raum zwischen den Porphyrinstapeln (Ansicht von der kurzen kristallographischen Achse a).

**Abb. 5c:** Ansicht eines Porphyrinstapels (grün: Zink, schwarz: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff) [2].

## Literatur

- [1] T.S. Balaban, H. Tamiaki, A.R. Holzwarth, *in Supramolecular Chemistry of Dyes and Pigments*, F. Würthner, Ed., *Topics Curr. Chem.* Springer Verlag: Heidelberg, 2005, ISSN: 0340-1022, DOI: 10.1007/b137480
- [2] T.S. Balaban, M. Linke-Schaetzel, A.D. Bhise, N. Vanthuyne, C. Roussel, C.E Anson, G. Buth, A. Eichhöfer, K. Foster, G. Garab, H. Gliemann, R. Goddard, T. Javorfi, A.K. Powell, H. Rösner, Th. Schimmel, *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 2267-2275
- [3] P. Jordan, P. Fromme, H.-T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krauss, *Nature* 2001, 411, 909-917
- [4] A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauß, W. Saenger, P. Orth, *Nature* 2001, 409, 739-743
- [5] K.N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* 2004, 303, 1831-1838
- [6] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature, im Druck*
- [7] A. Ben-Shem, F. Frolow, N. Nelson, *Nature*, 2003, 426, 630-635
- [8] D. Stroebel, Y. Choquet, J.-L. Popot, D. Picot, *Nature* 2003, 426, 413-418
- [9] G. Kurisu, H. Zhang, J.L. Smith, W.A. Cramer, *Science* 2003, 392, 1009-1014
- [10] Z. Liu, H. Yan, K. Wang, T. Kuang, J. Zhang, L. Gui, X. An, W. Chang, *Nature*, 2004, 428, 287-292
- [11] T.S. Balaban, *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 612-623
- [12] T.S. Balaban, M. Linke-Schaetzel, A.D. Bhise, N. Vanthuyne, C. Roussel, *Eur. J. Org. Chem.* 2004, 3919-3930
- [13] M. Linke-Schaetzel, A.D. Bhise, H. Gliemann, T. Koch, Th. Schimmel, T.S. Balaban, *Thin Solid Films*, 2004, 451-452c, 16-21
- [14] T.S. Balaban, A.D. Bhise, M. Fischer, M. Linke-Schaetzel, C. Roussel, N. Vanthuyne, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2139-2144; *Angew. Chem.* 2003, 115, 2189-2194
- [15] K. Schaffner, *Ernst-Abbé Kolloquium Jena, Heft 18*, 1997

# Direkt-LIGA für die Herstellung von Zahnrädern

M. Arendt, ANKA Angströmquelle Karlsruhe GmbH

## Das Fertigungsverfahren LIGA

Die besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung, insbesondere ihre Parallelität und Intensität, eignen sich hervorragend für die Fertigung von Mikrobauteilen nach dem sogenannten LIGA-Verfahren (Abb. 1). LIGA, eine Abkürzung für die Verfahrensschritte Lithographie, Galvanik und Abformung, ist ein am Forschungszentrum Karlsruhe in den 80er Jahren entwickeltes Herstellungsverfahren für Mikroprodukte, das seit den ersten Veröffentlichungen in den Jahren 1982-1986 [1-2] fest ins Repertoire der Mikrosystemtechniken gehört. Hierbei wird zunächst eine Maske erstellt, auf der die Kontur der zu fertigenden Mikroprodukte mit Hilfe von röntgenstrahltransparenten und röntgenstrahlabsorbierenden Materialien

abgebildet ist. Im anschließenden Lithographieschritt wird an Stelle des konventionellen Lichts Synchrotronlicht etwa aus der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA in Karlsruhe benutzt, um die Strukturen der Maske in eine Polymerschicht (meistens PMMA, Plexiglas) zu übertragen. Die bestrahlten Bereiche werden entwickelt und in die entstandenen Kavitäten ein Metall galvanisch abgeschieden. Lässt man das Metall nur bis etwa zur Höhe der Polymerschicht wachsen und entfernt anschließend das noch vorhandene Polymer, erhält man direkt verwendbare metallische Bauteile (sogenannte Direkt-LIGA-Teile). Lässt man das Metall jedoch deutlich über die Höhe der Polymerschicht überwachsen, so dass eine durchgängige Schicht entsteht, erhält man nach Entfernung der Polymerschicht ein metallisches Abformwerk-

zeug, das zur Replikation der Struktur meist in Kunststoff über einen Spritzguss- oder Heißprägevorgang eingesetzt werden kann (sogenannte LIGA-Abform-Teile).

## Serienfertigung von Direkt-LIGA-Teilen

Für eine wirtschaftlich erfolgreiche Anwendung der LIGA-Technik kommt es darauf an, ihre Wirtschaftlichkeit (Herstellkosten und Ausbeute), Zuverlässigkeit und Durchsatz zu verbessern. Wichtige Schritte beim Übergang von der Technologieentwicklung zur Fertigung waren die Einführung des Qualitätsmanagementsystems ISO 9000 im Jahr 1999 sowie die Inbetriebnahme der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA mit 3 LIGA-Strahlrohren. Zur Erhöhung der Verfügbarkeit von Produktionskapazität und zur

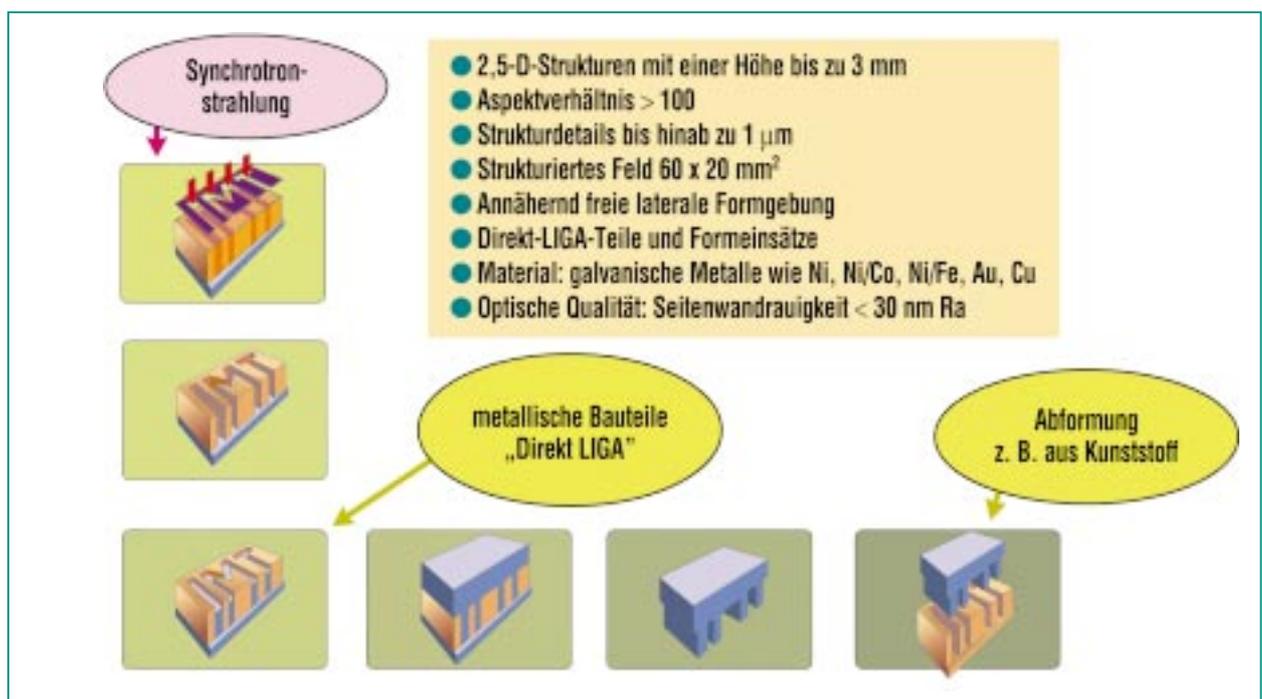
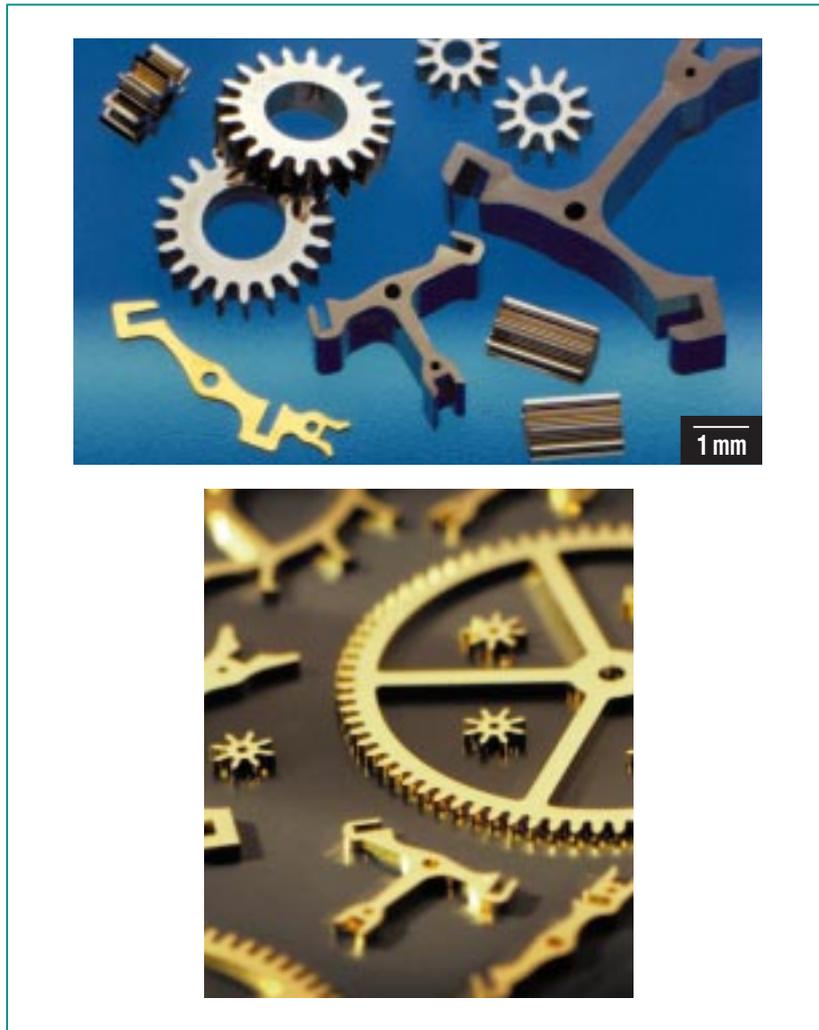


Abb. 1: Das LIGA-Fertigungsverfahren.

größeren Vernetzung untereinander wurden im Projekt MODU-LIGA [3] in den Jahren 2000–2003 zwischen den Partnern BESSY (Berlin), Institut für Mikrotechnik Mainz und Forschungszentrum Karlsruhe gemeinsame Schnittstellenstandards definiert. Das Erarbeiten beherrschter und überwachter Prozesse ist Gegenstand des Innonet-Projektes LIGA-4H [4], in dessen Zentrum die Übertragung von Einzelprozessen (Beschichten von Substraten, Galvanik, Endbearbeitung) an Firmen des Klein- und Mittelstandes für einen Durchsatz von wenigen Substraten pro Woche steht.

LIGA erlaubt die Fertigung mechanischer Bauteile aus Metall oder Kunststoff mit einer Seitenwandrauigkeit kleiner 30 nm Ra und eine metrische Genauigkeit der äußeren Form von deutlich unter 1 Mikrometer. Das Forschungszentrum hat die Einsatzmöglichkeiten von LIGA in einer Vielzahl unterschiedlicher und hochkomplexer Mikrosysteme nachgewiesen (Abb. 2).

Neben der Schaffung der Voraussetzungen für eine qualitätsgesicherte, verlässliche und damit kostengünstige LIGA-Fertigung werden im Forschungszentrum Karlsruhe mittlerweile eine Vielzahl unterschiedlicher und hochkomplexer Mikrosysteme mit LIGA-Produkten gefertigt, die die einzigartigen Eigenschaften von LIGA in den Mittelpunkt stellen und dem Kunden einen signifikanten Mehrwert durch die Verwendung von LIGA-Produkten bringen. Aufgrund des Potenzials zur Erzeugung von sehr glatten Seitenwänden ( $< 30 \text{ nm Ra}$ ) und



**Abb. 2: Beispiele für mikromechanische Direkt-LIGA-Teile.**

extrem niedrigen Strukturdetails im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ) sind dies mikrooptische Bauteile wie z. B. Mikrospektrometer oder Faserstecker. Bei beiden Beispielen handelt es sich um LIGA-Abform-Teile aus Polymer.

Weitere Anwendungsbeispiele aus der Mikrooptik sind Mikrolinsen oder Mikrospiegel in der Telekommunikation bei glasfaseroptischen Modulen. Daneben kommen LIGA-Bauteile in Diagnosegeräten für medizinische oder

chemische Anwendungen zum Einsatz, um auch geringste Effekte noch sicher nachweisen zu können.

In der Mikromechanik besitzt das LIGA-Verfahren ebenfalls einige relevante Alleinstellungsmerkmale. Für Zahnräder ist die Kombination aus großen Strukturhöhen bis über 2 mm verbunden mit sehr glatten Seitenwänden und kleinsten Abmessungen entscheidend, um noch kleinere Getriebe mit optimaler Kraftübertragung herstellen zu können.

### Direkt-LIGA für Zahn- räder in mechanischen Uhrwerken

Schon seit Jahrhunderten werden Uhren gefertigt, die von mechanischen Uhrwerken angetrieben werden. Trotz des Aufkommens von Quarzuhren ist die Suche nach Perfektion in mechanischen Uhrwerken noch heute weit verbreitet, zumal diese Uhren als besonders kostbar und wertbeständig gelten. Der so ge-

nannte Luxusuhrenbereich wird von Schweizer Herstellern dominiert und umfasst alle Uhren über 350 € Verkaufspreis, in denen hauptsächlich mechanische Uhrwerke eingesetzt werden [5].

Jedes Mal, wenn bewegte metallische Oberflächen in gleitenden Kontakt mit anderen Materialien kommen, ist eine Schmierung erforderlich. „Gebt mir das perfekte Öl, und ich gebe euch das perfekte Uhrwerk“, schrieb schon vor 200 Jahren der berühmte Uhrmacher Abraham-Louis Breguet [6].

Das perfekte Öl gibt es immer noch nicht. Aber mit Hilfe des Direkt-LIGA-Verfahrens ist jetzt ein Quantensprung in der Fertigung von mechanischen Uhrwerken gelungen. Anker und Ankerräder, die wichtigsten Bauteile in mechanischen Uhrwerken, werden im LIGA-Verfahren mit so hoher Präzision und glatten Seitenwänden gefertigt, dass auf die Schmierung vollständig verzichtet werden kann (Abb. 3). Dies führt unmittelbar zu größeren Wartungsintervallen und längeren Lebensdauern der Uhrwerke.

Die lithographisch hergestellten Bauteile bestehen aus fast reinem Gold und passen somit vorzüglich zu den ästhetischen und wertvollen Uhren. Durch Zugabe von weniger als 1 % anderer Metalle wird eine deutlich erhöhte Härte von mehr als 160 HV (0,1) erreicht. Gegenüber anderen galvanischen Metallen wie etwa Nickel oder Nickel-Legierungen besitzt das Gold den Vorteil, dass es antimagnetisch und korrosionsbeständig ist. Nach der Direkt-LIGA-Fertigung werden einige als Funktionsflächen dienende Seitenwän-

de an den Bauteilen nachgehärtet, so dass beim späteren Ineinandergreifen der Bauteile im Getriebe kein Abrieb oder Gratbildung entsteht. Dies ist besonders wichtig für Anker und Ankerrad, zwei der am meisten beanspruchten Bauteile, die mit hohen Schwingungsfrequenzen maßgeblich für die Ganggenauigkeit der Uhr verantwortlich sind (Abb. 4).

### Das Projekt FELIG

Direkt-LIGA-Bauteile werden auch in Consumer Goods eingesetzt, was zu höheren Produktionszahlen führt. Um die geforderten Produktionszahlen und die Kostenforderungen erfüllen zu können, muss eine auf die Fertigung von großen Stückzahlen mit minimierten Kosten ausgelegte Fertigungslinie zur Verfügung stehen. Derzeit können am Institut für Mikrostrukturtechnik im Forschungszentrum Prototypen und Kleinserien mit LIGA gefertigt werden, allerdings mit einem hohen Anteil manueller Tätigkeiten, in kleinen Stückzahlen und häufig mit langen Vorlaufzeiten.

Motiviert durch die Nachfrage der Uhrenindustrie, wurde am 01.03.2005 das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Projekt FELIG [7] begonnen, das den Aufbau der weltweit ersten LIGA-Massenfertigungsstraße an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA vorsieht. FELIG soll von den beteiligten 7 Industrieunternehmen und 2 Forschungseinrichtungen bis Anfang 2008 errichtet und anschließend vom Forschungszentrum für die Serienfer-

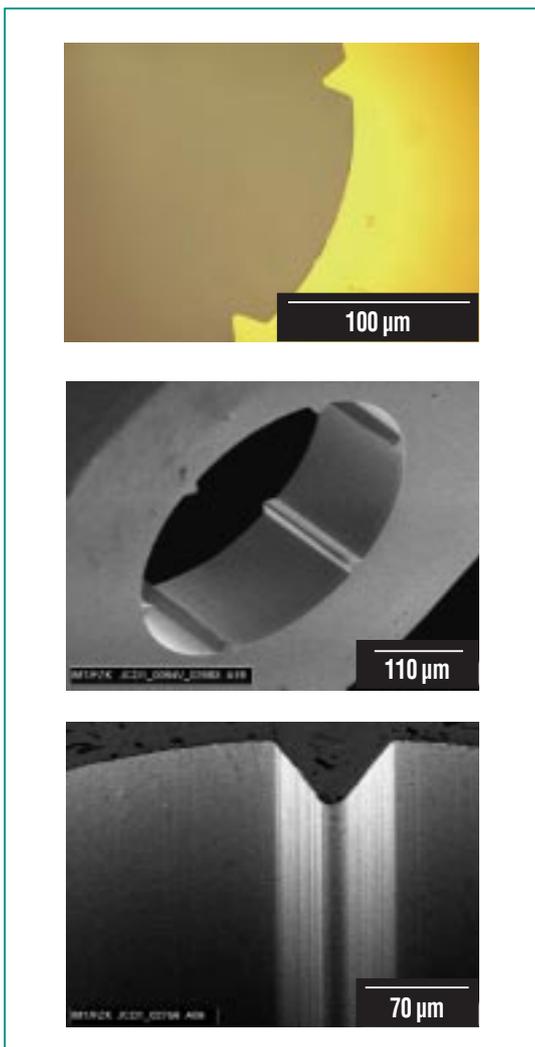


Abb. 3: Details eines Direkt-LIGA-gefertigten Ankers.



Bildquelle: H. Moser & Cie, Schaffhausen

**Abb. 4: Darstellung einer Hemmungsbaugruppe mit Anker und Ankerad.**

tigung von Direkt-LIGA-Teilen betrieben werden. FELIG basiert auf einer hochautomatisierten Batch-Fertigung mit lokalen Reinraumumgebungen und umfasst alle Prozessschritte von der Substratbeschichtung bis zur Qualitätskontrolle aller Teile. Die Fertigungsstraße wird flexibel ausgelegt, um unterschiedlichen Anforderungen der Endanwender bezüglich Material, Strukturhöhen, Layout und eingesetztem Resistsystem entsprechen zu können. Substrate aus einem anderen Material oder die mit anderen Materialien galvanisiert werden, können einfach ausgeschleust und an anderer Stelle bearbeitet werden. Durch die justierte Bestrahlung im Scanner lassen sich auch gestufte Zahnräder fertigen. Während bislang jedes produzierte Zahnrad manuell inspiert werden muss, tritt mit FELIG an diese Stelle die automatische

Überprüfung der dimensionellen Toleranzen. Die Dimensionen jedes Zahnrads einschließlich der Evolventen werden im Auflichtverfahren mit Hilfe eines Kamerasystems erfasst und mit hinterlegten Sollwerten verglichen. Schlechteile werden anschließend markiert, so dass sie vor einer Weiterverarbeitung aussortiert werden können.

Mit FELIG sollen die Teilekosten pro produziertem direktlithographischem Referenzprodukt (Mikro-Zahnrad) um mindestens 50 % gegenüber dem heutigen Stand sinken. Gleichzeitig soll die Produktionskapazität auf 1000 Substrate pro Jahr um den Faktor 20 steigen und die Durchlaufzeit für Direkt-LIGA-Bauteile auf 2 Wochen sinken.

Mit der Fertigung hochpräziser Uhrenteile soll FELIG die Initialzündung zur Erschließung neu-

er Märkte für direktlithographisch hergestellte mikromechanische Produkte geben. Hierzu zählen alle Typen von Mikrogetrieben für unterschiedlichste Anwendungsbereiche, aber auch größere mechanische Teile, die an einzelnen Stellen submikrometergenaue Anforderungen besitzen. Ist die Wirtschaftlichkeit des LIGA-Verfahrens durch diese Fertigungslinie nachgewiesen, wird dies den Bekanntheitsgrad des LIGA-Verfahrens steigern, was wiederum das Interesse zum Einsatz des Verfahrens zur Fertigung von Komponenten für andere Anwendungsgebiete steigern wird.

### Zusammenfassung

Mit Hilfe der Fertigungsstraße FELIG soll der industrielle Durchbruch der LIGA-Technologie möglich werden. Durch konsequente Ausrichtung auf Kosten-

senkung, Kapazitätserhöhung und Ausbeuteerhöhung werden die Voraussetzungen für eine wettbewerbsfähige Produktion von LIGA-Komponenten geschaffen.

Die Arbeiten für diese Fertigungsstraße werden beflügelt durch die bereits jetzt vorliegenden Anfra-

gen nach direktlithographisch hergestellten Zahnrädern sowohl für die Uhren- als auch für die Getriebeindustrie. Wir erwarten, dass hieraus ein positiver Verstärkungseffekt für weitere Nachfragen nach LIGA-Teilen entsteht. Erste Gespräche wurden bereits mit Herstellern von Messfühlern in hochempfindlichen Messgerä-

ten und für Spulensysteme in der drahtlosen Kommunikation geführt.

## Literatur

- [1] E.W. Becker et al., *Production of Separation NozzleSystems for Uranium Enrichment by a Combination of X-ray Lithography and Galvanoplastics*, *Naturwissenschaften* 69 (1982) 520–523
- [2] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer, *Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofarming, and plastic moulding (LIGA process)*, *Microelectronic Engineering* 4 (1986) 35–56
- [3] L. Hahn, P. Meyer, K. Bade, H. Hein, J. Schulz, B. Loechel, H.U. Scheunemann, *D. Schondelmaier, L. Singleton, MODULIGA: The LIGA process as a modular production method-current standardization status in Germany*, *Microsystem Technologies Vol. 11 Numbers 4-5*, pp. 240–245
- [4] P. Meyer, A. Janssen, J. Schulz, K. Bade, R. Thelen, L. Hahn, J. Lange, M. Arendt, *Ensuring reliability and repeatability in deep X-ray LIGA process - state of standardization*, *Proceedings of MICRO.tec 2003 (ISBN 3-8007-2791-9) (2003)*, 53–58
- [5] *Pictet & Cie, Private Bankers Geneva, Switzerland*
- [6] E. Breguet, *“Breguet, Watchmakers since 1775” Alain de Gourcuff, France, 1997*
- [7] P. Meyer, A. Janssen, D. Maas, V. Saile, J. Schulz, M. Arendt, *The German initiative to commercialize the LIGA technology – A LIGA fabrication line at ANKA, Proceedings of the 9th International Conference of Commercialization of Micro and Nano Systems August 29 – September 2, 2004, Edmonton, Alberta (Canada), pp. 142–146*

# Zerstörungsfreie, dreidimensional abbildende Untersuchungen für Mikrosystem-Produkte

L. Helfen, T. Baumbach, ISS

## Einführung

Eine voranschreitende Erhöhung der Packungsdichte und die damit einhergehende Miniaturisierung in der Mikrosystemtechnik (MST) stellen wachsende Anforderungen an zerstörungsfreie Prüfmethode, insbesondere solche mit hoher räumlicher und guter Kontrast-Auflösung. Von wesentlichem Interesse sind dreidimensional (3D) abbildende Methoden, die eine Aussage über die räumliche Anordnung von Objektstrukturen und Fehlern zulassen.

An Synchrotronquellen ist die Computertomographie (CT) als 3D-abbildende Methode etabliert. Diese ist optimiert auf Objekte, die unter Drehung eine möglichst gleichmäßige Röntgentransmission bereitstellen, wie z.B. zylinderförmige Objekte bei Drehung um ihre Längsachse. Mikrosysteme sind jedoch häufig auf planaren Substraten integriert, welche üblicherweise unter Drehung sehr unterschiedliche Röntgentransmissionen aufweisen, weshalb nicht alle Durchstrahlungsrichtung Informationen zur Objektrekonstruktion beitragen und somit Artefakte im rekonstruierten Bild entstehen.

In Zusammenarbeit mit dem europäischen Synchrotron ESRF, dem Fraunhofer Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren (IZFP) und dem ISS entwickelt das Laboratorium zur Anwendung der Synchrotronstrahlung (LASY) der Universität Karlsruhe eine 3D-abbildende Röntgen-Prüfmethode [1] und die entsprechende Manipulatortechnik zur Untersuchung flacher, lateral ausgedehnter Objekte [2], wie sie typischerweise in der MST vorkommen. Mit dieser

sog. Synchrotronstrahlung-Computerlaminographie (SR-CL) sollen Technologien zur Mikrosystemherstellung und Mikrosysteme im Laufe des Entwicklungszyklus überprüft werden können. Die Entwicklung baut auf bekannten Methoden aus der medizinischen Diagnose [3] und der technischen Bauteiluntersuchung [4,5] auf, wobei die Abtastungsprozedur jedoch an die besonderen experimentellen Bedingungen an Synchrotronquellen – wie z.B. eine stationäre Quelle, parallele Strahlgeometrie und monochromatische Strahlung – angepasst ist [1].

Eine konkret gestellte Prüfaufgabe ist die 3D-Abbildung von Hybrid-Pixeldetektoren, die aus einem Sensorkristall und einer Ausleseelektronik bestehen und mittels Techniken aus der MST assembliert und elektrisch kontaktiert werden. Die Flip-Chip-Technologie spielt eine wesentliche Rolle zur Übertragung der durch die Röntgenbestrahlung entstehenden Raumladungsverteilungen in die Ausleseelektronikschaltkreise, die dann eine digitale Datenausgabe für jedes Pixel bereitstellen. Lot wird zwischen dem Substrat (im Falle von Detektoren der Sensorkristall) und dem Elektronikchip zum Aufschmelzen erhitzt, sodass sich nach dem Abkühlen feste, räumlich getrennte Lötverbindungen (solder bumps) ergeben. Besonders kritisch ist die Kombination unterschiedlicher Materialien als Sensor und Ausleseelektronik. Grund dafür ist die unterschiedliche Wärmeausdehnung, die beide Einheiten während der Abkühlphase nach dem Lötprozess unterschiedlich schrumpfen lässt. Dadurch kommt es zu mechani-

schen Spannungen in Sensor, Elektronik und Lötverbindungen, die eine Rissentstehung begünstigen und somit die Zuverlässigkeit des Detektors einschränken. Diese Problematik ist umso bedeutsamer, je größer die Detektoren in lateraler Richtung gebaut sind und umso mehr Inhomogenitäten (z.B. Poren) in den Lötverbindungen auftreten. Eine Erhöhung der Packungsdichte zum Erzielen einer verbesserten räumlichen Auflösung geht in der Regel mit einer Verkleinerung des verfügbaren Raumes für die Lötverbindung einher, sodass die Lötverbindungen mechanisch weniger belastbar sind.

Aus diesen Gründen ist die Technologie momentan begrenzt hinsichtlich der Anzahl der Verbindungen (und daher bzgl. der Anzahl der Pixel) in lateraler Richtung, was das zur Verfügung stehende Gesichtsfeld einschränkt. Ziel ist es daher, Lötverbindungen bereitzustellen, die möglichst perfekt und gleichzeitig fehlertolerant sind. Die Fehlertoleranz kann durch einen komplexen Aufbau von Metallisierungsschichten (under bump metallisation) auf Sensor und Elektronik dadurch erhöht werden, dass eine Ablösung der Lötperlen unter mechanischer Spannung von Sensor bzw. Elektronik vermieden wird.

Zerstörungsfreie 3D-Abbildungsmethoden sind daher von bedeutender Wichtigkeit als entwicklungsbegleitendes Werkzeug. Typische zu erkennende Fehler sind beispielsweise fehlende Lötverbindungen, Größenfehler, Brücken zwischen isolierten Bauteilen, Poren, Risse oder Enthaltungen. Das Erkennen solcher Fehler und die Bestimmung ihrer Positionen er-

lauben beispielsweise ein gezieltes Feintuning der Herstellungsschritte und -technologien.

In diesem Beitrag soll das Potenzial von SR-CL zur Untersuchung flacher, lateral ausgedehnter Bauteile anhand von konkreten Beispielen dargestellt werden. SR-CL ist eine Methode, die Synchrotronstrahlung mit Tomosynthese-/Laminographieprinzipien verbindet. Bekannte Vorteile von Synchrotronstrahlung hinsichtlich bildgebender Verfahren – wie z.B. eine hohe erzielbare räumliche Auflösung dank hoher Strahlintensität, monochromatische Strahlung zur Vermeidung von Strahlaufhärtung (d.h. die Änderung des Röntgenspektrums entlang des Strahlweges im Objekt) und der damit verbundenen Artefakte, hohe partielle Kohärenz zur Erhöhung des Bildkontrastes an ähnlich absorbierenden Objektstrukturen (sog. Phasenkontrast [6]) etc. – können so für die Untersuchung flacher, lateral ausgedehnter Objekte genutzt werden.

## Methoden und Ergebnisse

Abb. 1 zeigt schematisch den Vergleich zwischen den experimentellen Aufbauten von Computertomographie (a) und von Computerlaminographie mit Synchrotronstrahlung (b), hier am Beispiel der ESRF-Strahllinie ID19. Der Vielschicht-beschichtete Spiegel stellt monochromatische Strahlung von der Röntgenquelle (hier ein Insertion Device) für das Experiment bereit. Das Objekt ist auf einem Rotationstisch, der im bekannten Laminographiewinkel  $\theta$  zur Richtung des einfallenden Strahls steht, montiert. Dieser Rotationstisch dreht das Objekt um  $360^\circ$  wobei die transmittierte Strahlung an diskreten Winkelpositionen vom elektronischen Flächen-Detektorsystem (mit derzeitigen Pixelgrößen zwischen  $0.3$  und  $40 \mu\text{m}$ ) als 2D-Projektionsdaten abgetastet wird. Der Grenzfall  $\theta = 90^\circ$  entspricht dabei der etablierten Computertomographie. Man beachte, dass im Gegensatz zur CT die Objekte lateral größer sein können als das Gesichtsfeld des Detektors.

In einem zweiten Arbeitsschritt werden die Projektionsdaten zur Rekonstruktion (mittels gefilterter Rückprojektion) eines 3D-Bildes (z.B. des linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu$ ) des Objekts genutzt. Aus diesem 3D-Datensatz können dann willkürlich gewählte Querschnitte des Objektes dargestellt werden. Eine zweite Darstellungsmöglichkeit besteht in der 3D-Wiedergabe ausgewählter Objektstrukturen (s. Abb. 3 bis 5). Die derzeit verfügbaren Detektorsysteme und Manipulatortechnik gestatten dabei eine sinnvolle Rekonstruktion von Datensätzen mit Voxelgrößen (d.h. der Pixelgrößen im 3D-Bild) bis hinunter in den Mikrometerbereich.

Für Laminographiewinkel  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  kann das Bild des Objektes schon im Prinzip nicht präzise rekonstruiert werden, da im Gegensatz zur CT mit  $\theta = 90^\circ$  nicht die vollständige Objektinformation abgetastet wird [1]. Dadurch entstehen mit der Objektstruktur korrelierte Artefakte im rekonstruierten 3D-Bild, sodass z.B. zylinderförmige Objekte normalerweise bes-

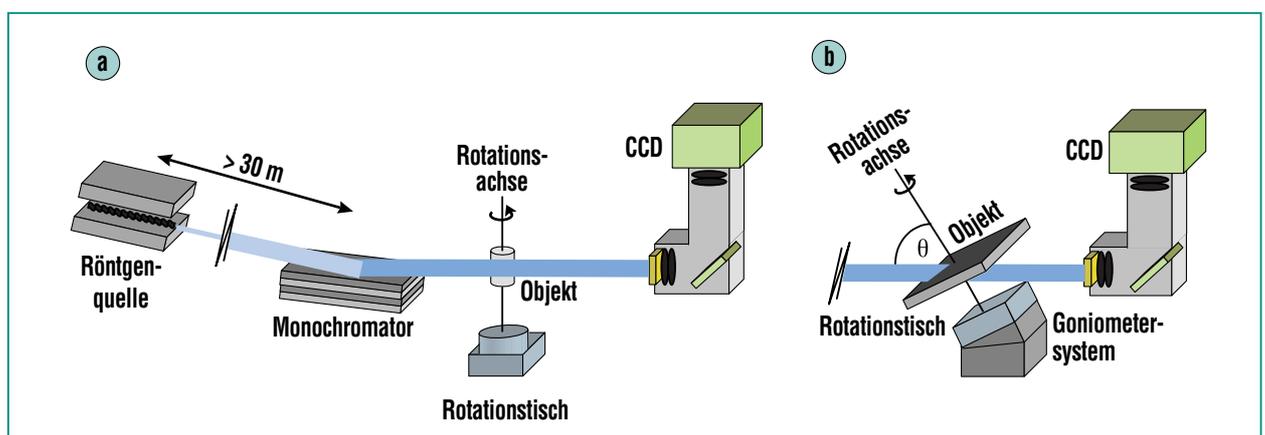


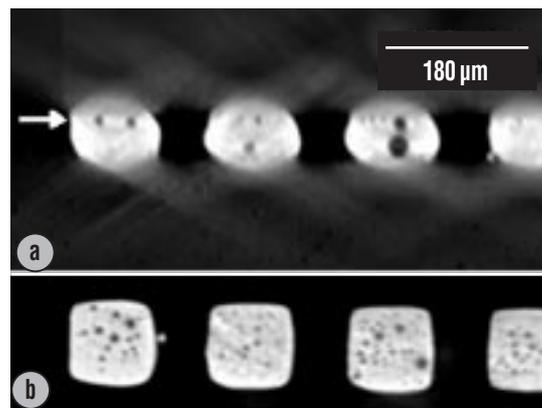
Abb. 1: Schema des experimentellen Aufbaus an Synchrotronquellen von Computertomographie (a) und Computerlaminographie (b) mit monochromatischer Strahlung. In b) entspricht die Scangeometrie für den Fall  $\theta = 90^\circ$  der etablierten Synchrotron-Computertomographie.

ser mittels CT untersucht werden sollten. Für flache, lateral ausgedehnte Objekte, die durch eine senkrechte Montage auf der Rotationsachse bei allen Projektionen im Mittel eine gleichmäßige Transmission aufweisen, kann im Allgemeinen aber ein 3D-Bild mit reduzierten Artefakten (im Vergleich mit CT) rekonstruiert werden. Computergestützte Simulationen haben gezeigt, dass die Detaillierbarkeit mit den derzeit verfügbaren Detektorsystemen im Bereich eines Mikrometers liegt.

Als Beispiel einer Untersuchung mittels SR-CL sind in Abb. 2 zwei zueinander senkrechte, rekonstruierte Querschnitte eines Bauteils dargestellt. Es ist mittels Flip-Chip-Technologie auf einem Substrat mit Kupferleiterbahnen integriert. Kleine Leerräume in den Lötverbindungen sind insbeson-

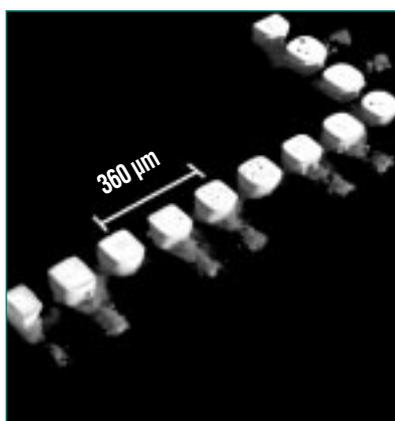
dere zur Chip-Seite hin zu finden, an der Schnittstelle zur Metallisierung. Große Poren hingegen befinden sich bevorzugt zu den Kupfermetallisierungen zu dem Substrat hin. Sowohl die häufig auftretenden kleinen Poren als auch die relativ seltenen großen Poren stellen ein bedeutendes Problem für die Bauteil-Zuverlässigkeit unter Erwärmungszyklen dar, weshalb diese in der Serienproduktion vermieden werden sollten.

Eine 3D-Darstellung desselben Bauteils ist in Abb. 3 zu finden. Durch die leicht angeschrägte Wahl der Schnittebene sind links Metallisierungen am IC auf den Lötstellen hin erkennbar, rechts werden die Lötstellen etwa in ihrer Mitte durchschnitten. Dort werden durch den Schnitt die besagten Poren im Innern der Lötstellen sichtbar.

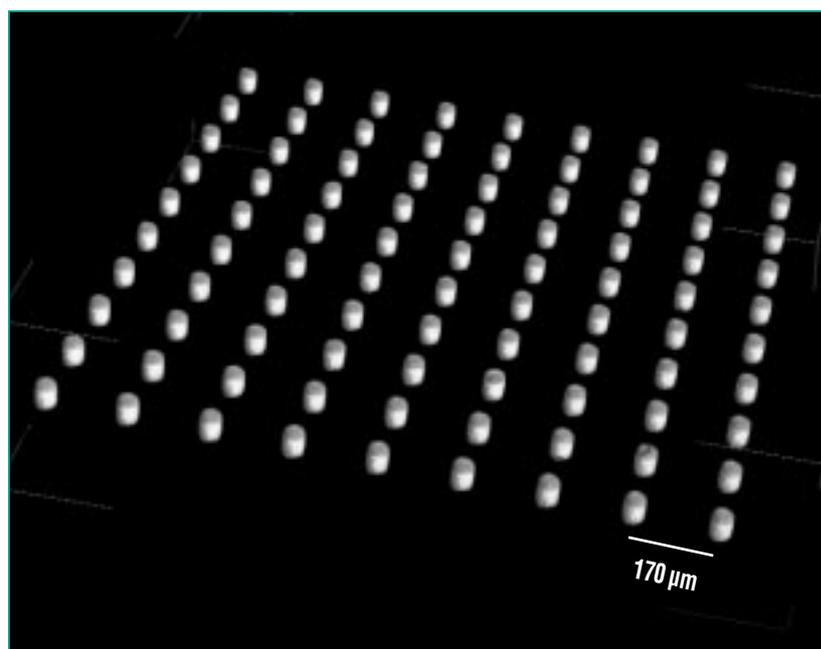


**Abb. 2:** Rekonstruierte Querschnitte durch eine Reihe von Lötverbindungen, senkrecht (a) und parallel (b) zur Bauteiloberfläche. Der Pfeil in Schnitt (a) zeigt die Tiefenposition des Schnitts (b) wo sich eine Vielzahl kleiner Poren befindet. Voxelgröße ist 1.4 µm, Röntgenenergie 35 keV.

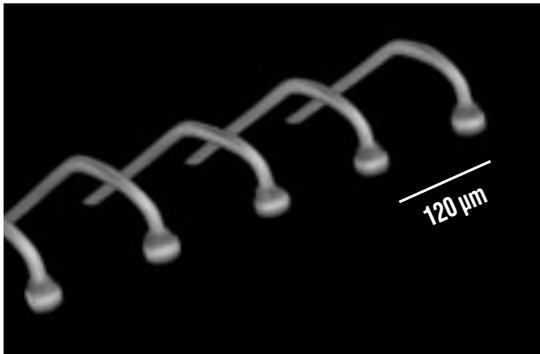
Abb. 4 zeigt die 3D-Darstellung der Lötverbindungen eines Hybrid-Pixelflächendetektors für Gamma- und Röntgenanwendungen. Durch



**Abb. 3:** 3D-Darstellung der Lötverbindungen eines Flip-Chip-Bauteils. Durch die Wahl der Schnittebene sind links die quadratischen Metallisierungen auf dem Chip sichtbar, rechts werden die Bumps in der Mitte aufgeschnitten. Voxelgröße im rekonstruierten 3D-Bild ist 1.4 µm, Röntgenenergie 35 keV.



**Abb. 4:** 3D-Darstellung von Lötverbindungen aus dem Zentrum eines Hybrid-Pixeldetektors mit 64 x 64 Pixeln Größe, untersucht mittels SR-CL. Voxelgröße ist 1.6 µm, genutzter Röntgenenergiebereich ca. 40 bis 60 keV.



**Abb. 5: 3D-Darstellung von Au-Bond-Drähten eines ICs, der zum Schutz vor mechanischen Einflüssen in einem Glob-Top vergossen ist. Voxelgröße ist 1.6 µm, Röntgenenergiebereich ca. 40 bis 60 keV.**

die Verwendung eines breiten Röntgenspektrums zwischen ca. 40 bis 60 keV konnten die Projektionsdaten (900 digitale Radiographien verteilt über 360 Grad Drehwinkel) dieser Aufnahme in ca. 7 Minuten aufgenommen werden. Im rekonstruierten Bild fallen ein gutes Alignment und homogene Größe der Lötstellen auf. Im Inneren der Lötstellen sind keine Poren

identifizierbar. Der gewählte Bondprozess (AuSn reflow bonding) hat also in diesem speziellen Fall zu einer sehr zufriedenstellenden Mikrostruktur der Lötverbindungen geführt.

Als ein weiteres Beispiel aus der Aufbau- und Verbindungstechnik sind in Abb. 5 einige Bonddrähte eines drahtgebondeten Chips, der in einem Verguss aus Kunststoff (sog. Glob-Top) gegenüber äußeren Einflüssen verkapselt war, dargestellt. Sowohl die Gold-Bonddrähte als auch die Metallisierungen an der Chip-Oberseite sind erkennbar. Damit kann eine Ursachenforschung für mögliche Bauteilausfälle, bedingt durch fehlerhaftes Bonding, betrieben werden. Es besteht die Aussicht, dass mittels Phasenkontrast in Zukunft ebenfalls Bonddrähte aus Aluminium abgebildet werden könnten, was derzeit mit Laborgeräten nicht möglich ist.

## Zusammenfassung

Zur Untersuchung flacher, lateral ausgedehnter Objekte, wie sie z.B. in der Mikrosystemtechnik häufig vorkommen, wurde Computerlaminographie mit Synchrotronstrahlung zur Anwendung gebracht. Die gewonnenen 3D-Bilder geben Einsicht über die räumliche Anordnung von Objektstrukturen und somit möglichen Bauteilfehlern. Durch die momentan zur Verfügung stehenden Detektorsysteme können derzeit Fehler in Bauteilen auf Größenordnungen bis hinunter zu einem Mikrometer identifiziert werden. Computerlaminographie mit Synchrotronstrahlung bietet sich somit als entwicklungsbegleitende Prüfmethode zur Validierung von Mikrosystem-Technologien und gezielten Verbesserung von Bauteilen an.

## Literatur

- [1] L. Helfen, T. Baumbach, P. Mikulik, D. Kiel, P. Pernot, P. Cloetens, J. Baruchel, *Appl. Phys. Lett.* 86, 071915 (2005)
- [2] L. Helfen, T. Baumbach, D. Kiel, P. Mikulik, P. Pernot, J. Baruchel, M. Kröning, "Imaging of Micro- and Nanostructures with X-ray techniques: Applications in Microelectronics and in Micro-System Technology", *Proceedings of 16th World Conference on NDT, Aug 30 – Sep 3 2004, Montreal, Canada, ISBN 0-9736577-0-7*
- [3] J. T. Dobbins III, D. J. Godfrey, *Med. Phys. Biol.*, 48, R65–R106 (2003)
- [4] J. Zhou, M. Maisl, H. Reiter, W. Arnold, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 3500–3502 (1996)
- [5] S. Gondrom, J. Zhou, M. Maisl, H. Reiter, M. Kröning, W. Arnold, *Nuclear Engineering and Design*, 190, 141–147 (1999)
- [6] P. Cloetens, M. Pateyron-Salomé, J. Y. Buffière, G. Peix, J. Baruchel, F. Peyrin, M. Schlenker, *J. Appl. Phys.*, 81, 5878–5885 (1997)

# Planare refraktive Röntgenlinsen

V. Nazmov, V. Saile, IMT und Universität Karlsruhe; E. Reznikova, J. Mohr, M. Börner, T. Mappes, IMT; T. Ernst, ANKA GmbH; R. Simon, ISS

## Einleitung

Die Fokussierung elektromagnetischer Strahlung mit brechenden (refraktiven) Linsen spielt sowohl im täglichen Leben wie auch in der wissenschaftlichen Forschung eine bedeutende Rolle. Zum Beispiel verfügt das menschliche Auge über ein bewegliches Linsensystem, das sichtbares Licht in verschiedenen Abständen fokussieren kann. Bekannte technische Anwendungen, sind Brillen, Ferngläser, Photoapparate, Mikroskope, Teleskope und vieles mehr.

Eine ähnliche Aufgabe wie die Geräte im Bereich des sichtbaren Lichts erfüllen Röntgenmikroskop und Röntgenteleskop im für den Menschen nicht sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Durch diese Instrumente werden Objekte mit Hilfe von Röntgenlicht vergrößert. Dadurch ergeben sich ganz neue Möglichkeiten z.B. in der Materialanalyse oder bei der Sichtbarmachung biologischer Strukturen.

Röntgenstrahlung besitzt im Vergleich zu sichtbarem Licht oder Elektronenstrahlen eine wesentlich höhere Eindringtiefe in das Material und wird weniger gestreut. Dies ist auch der Grund, warum z.B. für chirurgische Untersuchungen des menschlichen Knochenbaus Röntgenstrahlen verwendet werden. Die Möglichkeit der Untersuchung von lichtundurchlässigen Objekten mit Röntgenstrahlen wird auch in der Forschung angewendet, um Informationen zum Aufbau, zur chemischen Zusammensetzung oder Struktur eines Objektes zu erhalten. Dabei kann das zu untersuchende Objekt durchaus sehr kleine Volu-

mina mit Abmessungen im Bereich deutlich unter 50 nm aufweisen.

Da die Röntgenstrahlung für das menschliche Auge nicht wahrnehmbar ist, werden in diesem Bereich Röntgendetektoren als empfindliches Messinstrument eingesetzt. Aufgrund der Detektorelementgrößen ist die Auflösung auf etwa 0,6  $\mu\text{m}$  begrenzt. Um auch kleinere Objekte noch auflösen zu können, muss das Objektbild auf dem Detektor vergrößernd abgebildet werden.

Zur vergrößernden Abbildung und zur Fokussierung der Röntgenstrahlen verwendet man heute Fresnel'schen Zonenplatten [1] oder Kapillarlinsen [2]. Bei diesen Geräten fällt die Intensität im fokussierten Strahl bei einer Photonenenergie oberhalb von 10 keV infolge der zunehmenden Transparenz der sonst quasi lichtundurchlässigen Zonen ab, bzw. es sinkt die Reflektion an den Kapillärwänden.

## Refraktive Röntgenlinsen

Dieses Problem existiert bei refraktiven Röntgenlinsen nicht. Bei diesen nimmt die Effizienz aufgrund der zunehmenden Transmission mit zunehmender Energie zu.

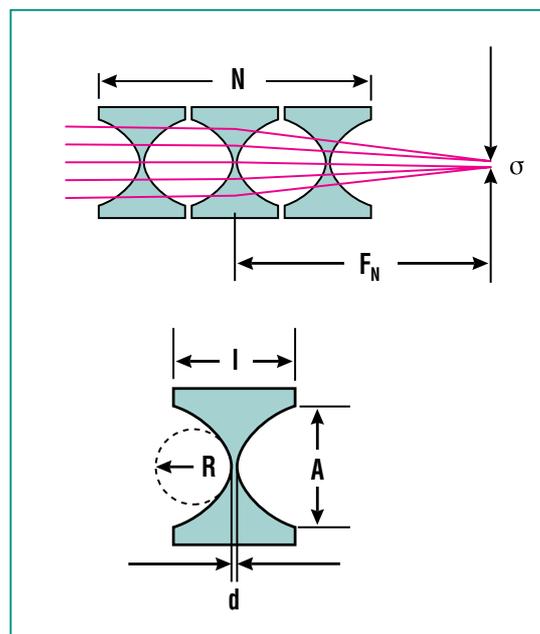
## Prinzip refraktiver Linsen

Refraktive Röntgenlinsen mit dem komplexen Brechungsindex  $n = 1 - \delta + i\beta$  können Röntgenlicht genau wie optische Linsen fokussieren. Allerdings gibt es drei wesentliche Unterschiede:

- Der Realteil des Brechungsindex  $n = 1 - \delta$  ist kleiner als Eins, d.h. die Luftbereiche stellen das dichtere Medium im Vergleich zu dem sie umgebenden Material dar (Abb. 1).
- Der Unterschied zwischen  $n$  und 1 liegt für die verwendeten Materialien im Bereich zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-10}$ , was zu einem großen Fokalabstand  $F$  von mehreren hundert Metern führt (Formel 1). Nur durch ein Paket aus  $N$  präzise zur optischen Achse justierten fokussierenden Elementen lässt sich der Abstand deutlich verkürzen [3];

$$F_N = \frac{R}{2N\delta} \quad (1)$$

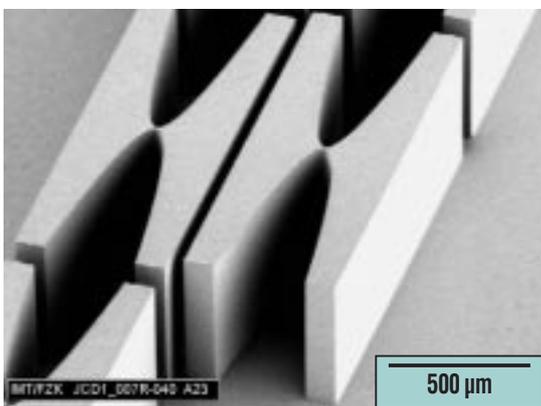
mit  $N$  – Anzahl der fokussierenden Mikrostrukturen und  $R$  – Radius der gekrümmten brechenden Oberfläche.



**Abb. 1: Schema des refraktiven Elementes und der Funktionsweise einer eindimensionalen Röntgenlinse. Das parabolische Profil verhindert sphärische Aberrationen.**

- mit der Zunahme von  $N$  sinkt die Transparenz der Linse, so dass ein Kompromiss zwischen Brechzahldekrement  $\delta$  und des Absorptionskoeffizienten des Materials  $\beta$  gefunden werden muss. Dieser Kompromiss kann durch Auswahl von Materialien gelöst werden, die einen maximalen Gewinn  $G$  (engl. Gain) gewährleisten können. Aufgrund der geringeren Absorption sind leichte Materialien für die Herstellung von Röntgenlinsen besser geeignet.

Bisher wurden refraktive Linsen aus verschiedenen leichten Materialien erprobt: Materialien wie Bornitrid, Diamant oder Poly-Silizium zerstreuen die Röntgenstrahlung infolge ihrer inhomogenen Struktur, was einen Hof um den Brennpunkt hervorruft. Röntgenlinsen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und Teflon wurden durch Deformation der Zwischenstege im Röntgenstrahl zerstört. Röntgenlinsen aus Silizium, Aluminium oder Aluminiumoxid weisen einen verhältnismäßig niedrigen Gewinn auf.



**Abb. 2: REM-Aufnahme der fokussierenden Elemente zweier refraktiver Röntgenlinse. Die Strukturhöhe beträgt 500 µm.**

Die homogenen Materialien Lithium und Bor haben eine hohe Beständigkeit gegen Röntgenstrahlung, allerdings gibt es bisher keine Technologie zur präzisen Fertigung des notwendigen Profils.

Linsen aus Beryllium haben eine hohe Strahlenbeständigkeit. Ein Einzelelement lenkt den Strahl allerdings nur sehr wenig ab, was eine große Anzahl von Linsenelementen erfordert. Dies führt einerseits zu hohen Kosten, da ein einzelnes Element ca. 100 Dollar kostet, andererseits muss ein längerer Fokalabstand in Kauf genommen werden, um die Elementanzahl gering zu halten. Zusätzlich müssen enorme Anstrengungen unternommen werden, um die Elemente mit hoher Präzision gegeneinander zu justieren. Außerdem ist im polykristallinen Beryllium die Röntgenstreuung sehr hoch, was die Minimierung des Fokalflecks einschränkt.

### Herstellung der Linsen

Am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Forschungszentrums werden Röntgenlinsen mit Hilfe des LIGA-Verfahrens hergestellt. Für Photonenenergien bis ca. 50 keV eignen sich die mit Röntgenlithographie erzeugten Kunststoffstrukturen. Kunststoffe wie PMMA, die durch Röntgenstrahlung degradieren, sind allerdings nicht einsetzbar. Zum Beispiel, werden die Zwischenstege der PMMA - Linsen nach 20 Minuten im Röntgenstrahl aus einem Undulator an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) völlig zerstört. Im Gegensatz zu PMMA sind Kunststoffe, die durch Röntgenstrahlung vernetzen, hoch bestän-

dig. Gegenwärtig wird am IMT die Fertigungstechnologie von refraktiven Röntgenlinsen auf der Basis des Epoxidharzes SU-8 entwickelt [4].

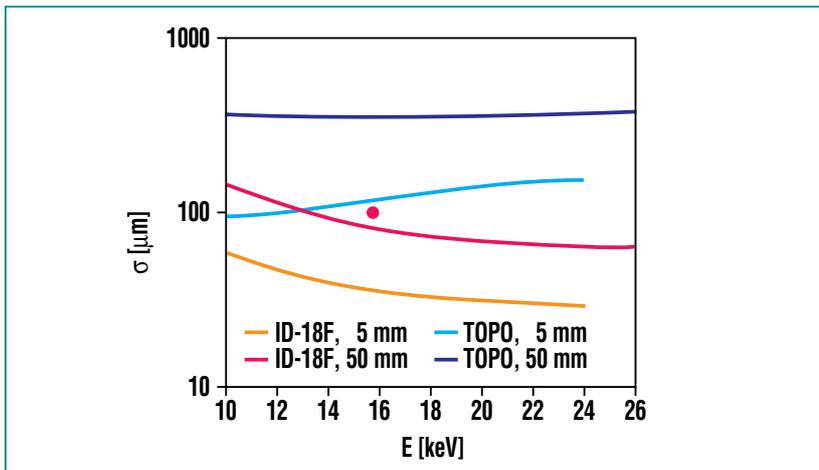
Zylindrische Linsen, durch die der Röntgenstrahl auf eine Linie fokussiert wird, werden durch eine einfache senkrechte Bestrahlung hergestellt. Durch eine zweifache Bestrahlung, bei der der Aufbau Maske/Substrat bei der ersten Bestrahlung unter  $+45^\circ$  und bei der zweiten unter  $-45^\circ$  zum Strahl geneigt ist, werden gekreuzte Linsen hergestellt, mit denen ein punktförmiger Fokalfleck erzeugt werden kann.

Für Energien größer  $\sim 80$  keV werden die mit Röntgenlithographie hergestellten Negativstrukturen in PMMA als Form für eine nachfolgende Nickelgalvanik verwendet, um Linsen aus Nickel herzustellen [5].

### Lineare Linsen

Abb. 2 zeigt eine Rasterlektronenmikroskop-(REM)-Aufnahme eines Ausschnittes von zwei auf einem Substrat nebeneinander liegenden linearen Linsen. Aufgrund der freien Formgebung des LIGA-Verfahrens kann die Parabelform der Linsen angepasst und damit die Apertur und der Fokalabstand auf die Anforderungen eingestellt werden. Die Abweichungen von der Sollgeometrie sind deutlich kleiner als  $1 \mu\text{m}$ , die Seitenwandrauigkeit beträgt rund  $10 \text{ nm}$ .

Für eine Röntgenlinse mit einem Krümmungsradius von  $4,5 \mu\text{m}$  ist in Abb. 3 die berechnete Fokalfleckgröße dargestellt, wobei für



**Abb. 3: Berechnete Fokalfleckgröße von refraktiven SU-8-Linsen für die Messstationen ID-18F (ESRF) und TOPO (ANKA) als Funktion der Photonenenergie für 2 Arbeitsabstände: 5 und 50 mm. Roter Punkt – Experiment an der ESRF.**

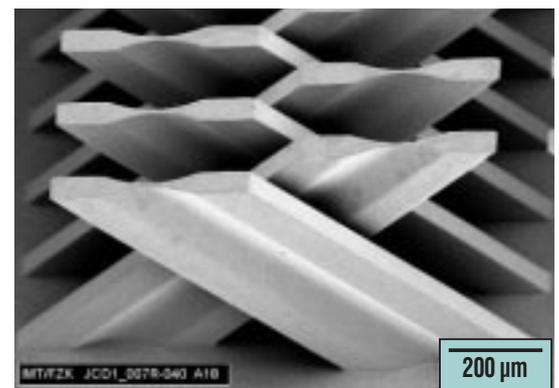
die vertikalen Quellengrößen an der ESRF  $\Delta_v = 60 \mu\text{m}$  und an ANKA  $\Delta_v = 200 \mu\text{m}$  angenommen wurde. Experimentell wurde an der ESRF bei einer Photonenenergie von 15,85 keV eine Fokalfleckbreite von 105 nm bei einem Gain von 420 ermittelt. Mit größerem N kann die Brennweite für Photonenenergien bis zu 30 keV auf wenige Millimeter verkürzt werden. In diesem Fall kann die Halbwertsbreite der Fokallinie bis auf einige zehn Nanometer verringert werden.

erlaubt, werden die Paraboloiden aus zwei parabolischen Zylindern dargestellt. Dabei ist die Anzahl der Linsenelemente unterschiedlich, um die geringfügig unterschiedlichen Abstände zur Quelle auszugleichen. Über die unterschiedliche Anzahl der Linsenelemente können die horizontalen und vertikalen Abmessungen des Fokalflecks variiert werden.

Unter Verwendung einer entsprechenden Maske mit gekippten Ab-

sorbern wurden auf einem Substrat 17 gekreuzte Linsen aus SU-8 hergestellt (Abb. 4 und 5) [7]. Aufgrund der unterschiedlichen Designparameter R und N besitzen sie unterschiedliche Fokalabstände bzw. sind für unterschiedliche Energien auf einen festen Fokalabstand ausgelegt.

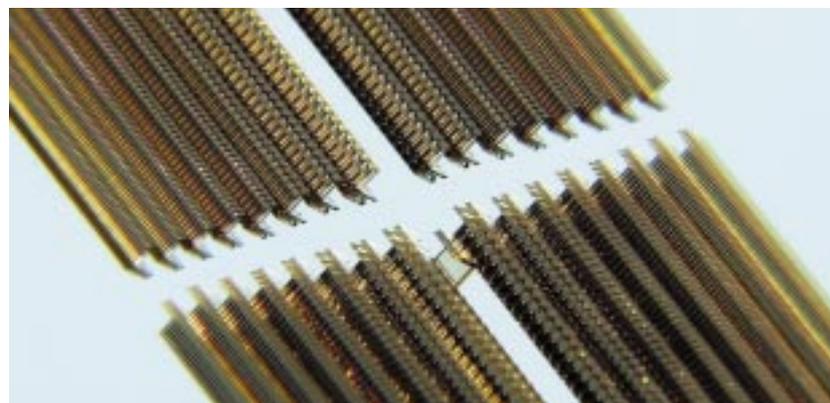
Derartige Linsen wurden an den Synchrotronstrahlungsquellen ESRF und ANKA analysiert. Bei Messungen an der ESRF weist die Intensität im Fokalfleck die theoretisch zu erwartende symmetrische, gaußförmige Verteilung auf. Die Halbwertsbreite (FWHM) beträgt 0,8  $\mu\text{m}$  in horizontaler und



**Abb. 4: REM-Aufnahme einer gekreuzten Linse aus dem Epoxidharz SU-8.**

### Gekreuzte Linsen

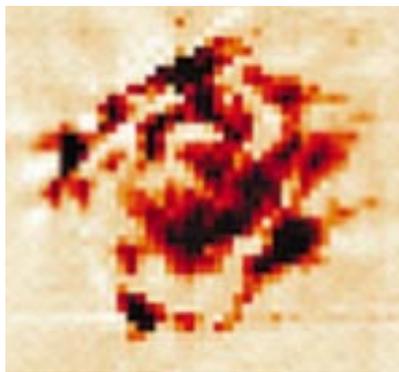
Da die Analyse von 2-dimensionalen Verteilungen in Materialien mit den einfachen, linearen Linsen nicht möglich ist, wurden am IMT gekreuzte Linsen entwickelt, die einen punktförmigen Fokalfleck ausbilden. Der punktförmige Fleck kann mit einer Linse geformt werden, deren fokussierende Oberfläche als „Dreh-“Paraboloid [6] ausgebildet ist. Da das LIGA-Verfahren nur eine Schattenprojektion



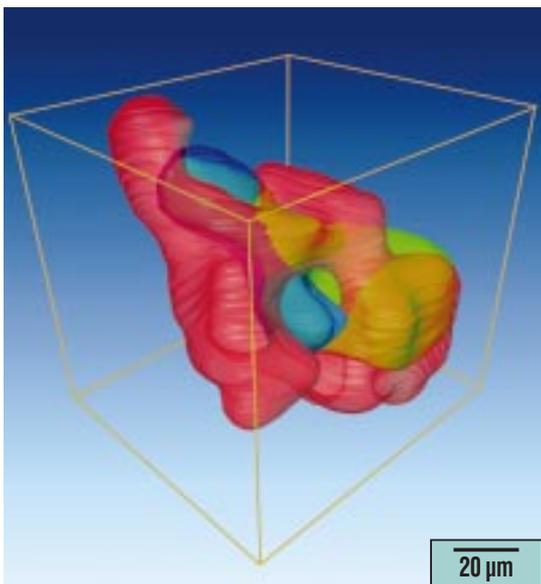
**Abb. 5: Aufnahme eines Satzes von planaren refraktiven Röntgenlinsen aus SU-8 auf einem Siliziumwafer.**

0,37  $\mu\text{m}$  in vertikaler Richtung. Es wurde ein Intensitätsgewinn von 5050 erreicht.

Ein mit den Linsen gebündelter Röntgenstrahl wurde zur Untersuchung von Einschlüssen chemischer Elemente in einem Partikel einer Bodenprobe von etwa 15  $\mu\text{m}$  Durchmesser eingesetzt (Abb. 6).



**Abb. 6: Vermessene 2D-Verteilung von Kupfer in einem Partikel einer Bodenprobe (Pixelgröße: 0,4 x 0,4  $\mu\text{m}$ ) [8].**

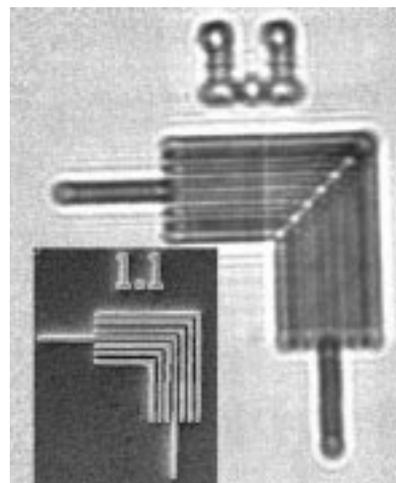


**Abb. 7: Experimentell bestimmte Verteilung der Beimischungen von Uran/Plutonium in einem kleinen Eisenpartikel bei einer Energie von 18,8 keV mit einer örtlichen Auflösung von 3,6 x 7,5  $\mu\text{m}$  [9].**

Mit Hilfe des fokussierten Strahles wurde auch an der Messstation FLUO (ANKA) ein Partikel der radioaktiven Umgebungsverschmutzung untersucht (Abb. 7). Dabei handelte es sich um eine Eisenmatrix, in der die räumliche Verteilung von Uran- und Plutonium-Einschlüssen bestimmt wurde.

In der konfokalen Geometrie, wann eine zusätzliche Multikapillarlinse entlang die Strahlstrecke von 16  $\mu\text{m}$  lang Fluoreszenzphotonen aus der Probe akzeptiert, wurde durch Einsatz der gekreuzten Linse eine räumliche Auflösung von 2 x 5 x 16  $\mu\text{m}$  an einer uranreichen Probe erreicht [10].

Die refraktiven Röntgenlinsen können auch für eine vergrößerte Darstellung der Mikroobjekte mit Röntgenstrahlen eingesetzt werden. Hierzu wurde mit Hilfe der gekreuzten Kunststofflinsen an der



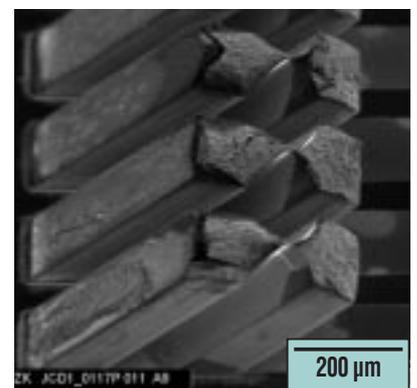
**Abb. 8: Darstellung der Testmikrostruktur im Röntgenmikroskop im Vergleich zur Referenzdarstellung im Elektronenmikroskop (unten). Die Goldlamellen sind 1,35  $\mu\text{m}$  breit, die Rinnen zwischen den Lamellen – 0,75  $\mu\text{m}$  eng.**

Messstation TOPO (ANKA) ein Röntgenmikroskop aufgebaut. Dies wurde mit Hilfe einer Mikrostruktur aus Gold mit einer Höhe von 1  $\mu\text{m}$  auf einer Siliziumnitridmembran getestet (Abb. 8). Es ergab sich eine Auflösung von 360 nm in vertikaler Richtung und von 450 nm in horizontaler Richtung.

### Nickellinsen

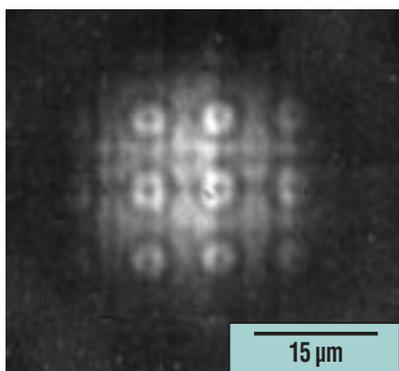
Zur Fokussierung von Röntgenstrahlen mit einer Photonenenergie größer 80 keV sind Linsen aus schwereren Materialien wie z.B. Nickel besser geeignet als Kunststofflinsen. Solche Nickellinsen wurden auf der Basis des oben beschriebenen Prozesses hergestellt und anschließend analysiert (Abb. 9).

Durch die Verkürzung der Brennweite bis auf wenige Dezimeter mit Hilfe der planaren refraktiven Linsen kann man mittels der Ni-Linsen Fokalfleckgrößen bis hinunter zu 0,75  $\mu\text{m}$  bei Photonenenergien bis 150 keV erzeugen [11]. Auch eine vergrößerte Darstellung eines



**Abb. 9: REM-Aufnahme von drei fokussierenden Mikrostrukturen der gekreuzten Ni-Röntgenlinse. Die Mikrostrukturen sind 600  $\mu\text{m}$  hoch und um 45 Grad gekippt.**

Mikroobjektes wurde erfolgreich demonstriert (Abb. 10).



**Abb. 10: Vergrößerte Darstellung einer 2  $\mu\text{m}$  hohen Mikrostruktur aus Gold mit einem Durchmesser von 4  $\mu\text{m}$  (Ni-Linse, Photonenenergie 80 keV), Auflösung 0,6  $\mu\text{m}$ .**

## Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit den mit dem LIGA-Verfahren hergestellten planaren

refraktiven Linsen sowohl einen kleinen Brennfleck im Bereich weniger 10 nm als auch einen hohen Gewinn zu erzielen. Die Linsen sind geeignet um Abbildungssysteme aufzubauen. Die Auflösung ist deutlich besser als 1  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der Vernetzung des Kunststoffes während der Herstellung sind die Linsen im Einsatz stabil.

Die weitere Forschung konzentriert sich auf die Verkleinerung der Fokalfleckgröße, die Vergrößerung des Gewinns durch Vergrößerung der Apertur sowie auf die Realisierung von breitbandigen Linsen zum Aufbau eines achromatischen Systems zur Spektroskopie. Die Verkleinerung der Fokalfleckgröße erfordert die weitere Optimierung der Prozesstechnik hinsichtlich Minimierung der Toleranzen und Verbesserung der Seitenwandrauigkeit.

Um die Apertur zu vergrößern, muss die Transmission auch in den weiter vom Zentrum der Linse ent-

fernten Bereichen erhöht werden. Hierzu werden Designs entwickelt, bei denen die Mikrostruktur mit dem parabolischen Profil in mehrere Teile aufgeschnitten wird und die passiven Bereiche entfernt werden (Mosaikprofil) [12].

Zur Realisierung eines achromatischen Systems wird die allmähliche Änderung des Krümmungsradius der Parabeln entlang der Linse analysiert.

Die im Rahmen dieser Weiterentwicklungen gewonnenen Ergebnisse sind auch für die Linsenentwicklung für Laborröntengeräte wichtig, da die derzeitige Linsenapertur wegen der kleinen Entfernung der Linse von der Quelle zu klein ist. Zurzeit werden Linsen mit größerer Apertur (Mosaikprofil) für Experimente an einer rotierenden Anode hergestellt.

## Literatur

- [1] E. Di Fabrizio, F. Romanato, M. Gentili, S. Cabrini, B. Kaulich, J. Susini, R. Barrett, *Nature*, 401 (1999) 895
- [2] V.A. Arkadiev, A.A. Bzhaumikhov, *Proc. of SPIE*, 2859 (1996) 131
- [3] T. Tomie, *Japanese patent 1994000045288*, priority 18.02.1994, (1996)
- [4] E. Reznikova, V. Nazmov, J. Mohr, *HARMST 2005, Book of Abstracts*, (2005) 78
- [5] V. Nazmov, E. Reznikova, A. Snigirev, I. Snigireva, M. DiMichiel, M. Grigoriev, J. Mohr, B. Matthis, V. Saile, *Microsyst. Technol.* 11 (2005) 292
- [6] B. Lengeler, C. Schroer, J. Tümmeler, B. Benner, M. Richwin, A. Snigirev, I. Snigireva, M. Drakopoulos, *J. Synchrotron Rad.* 6 (1999) 1153
- [7] V. Nazmov, E. Reznikova, M. Boerner, J. Mohr, V. Saile, A. Snigirev, I. Snigireva, M. DiMichiel, M. Drakopoulos, R. Simon, M. Grigoriev, *AIP Conf. Proc.* 705 (2004) 752
- [8] V. Nazmov, E. Reznikova, J. Mohr, V. Saile, L. Vincze, B. Vekemans, R. Terzano, A. Somogyi (*in press*)
- [9] M. Eriksson, J. Osan, J. Jernström, D. Wegrzynek, R. Simon, E. Chinea-Cano, A. Markowicz, S. Bamford, G. Tamborini, S. Török, G. Falkenberg, A. Alsecz, H. Dahlgaard, P. Wobruschek, C. Strelti, N. Zoegler, M. Betti, *Spectrochimica Acta*, B60 (2005) 455
- [10] M.A. Denecke, K. Janssens, R. Simon, V. Nazmov, *Ortsaufgelöste  $\mu$ -XRF Untersuchungen eines uranreichen Sediments in konfokaler Geometrie*, dieses Heft
- [11] A. Snigirev, I. Snigireva, M. DiMichiel, V. Honkimaki, M. Grigoriev, V. Nazmov, E. Reznikova, J. Mohr, V. Saile, *Proc. of SPIE* 5539 (2004) 244
- [12] V. Nazmov, E. Reznikova, A. Somogyi, J. Mohr, V. Saile, *Proc. of SPIE*, 5539 (2004) 235

# Entwicklung von Insertion Devices

S. Casalbuoni, M. Hagelstein, B. Kostka, R. Rossmann, ISS; M. Kläser, Th. Schneider, ITP;  
A. Bernhard, D. Wollmann, Laboratorium für Applikationen der Synchrotronstrahlung, Universität Karlsruhe;  
M. Weißer, E. Steffens, Physik Institut, Universität Erlangen-Nürnberg;  
T. Baumbach, ISS und Laboratorium für Applikationen der Synchrotronstrahlung, Universität Karlsruhe

Um ANKA mit größeren und teureren Speicherringen konkurrenzfähiger zu machen wurde erstmals ein neuartiges supraleitendes Undulatorsystem entwickelt und Anfang 2005 erfolgreich mit Strahl getestet. Die Entwicklung des supraleitenden Undulators erstreckte sich über mehrere Jahre und wurde anfangs gemeinsam mit dem Institut für Technische Physik (ITP) im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Der jetzt in ANKA eingebaute Undulator wurde gemeinsam mit der Industrie (ACCEL Instr. GmbH) für den Betrieb in einem Speicherring weiterentwickelt.

## Röntgenstrahlung aus Ablenkmagneten und Insertion Devices

Die meisten Beamlines bei ANKA nutzen die Röntgenstrahlung aus, die in den Ablenkmagneten erzeugt wird. Abb. 1 zeigt die prinzipielle geometrische Anordnung. Das Röntgenlicht wird in einem ganz engen Kegel mit dem Öffnungswinkel  $2/\gamma$  abgestrahlt ( $\gamma$  ist das Verhältnis der Elektronenenergie zur Ruheenergie (511 keV)). Da die Elektronen-Energie bei

ANKA 2,5 GeV ist, ist der Öffnungswinkel ungefähr 0,4 mrad, also sehr klein. Dieser Kegel überstreicht wie ein Leuchtturmfeuer die fest installierte Probe.

Für viele Experimente ist die Zahl der Photonen, die aus einem Ablenkmagneten auf die Probe fallen, nicht ausreichend. Daher wurden so genannte Insertion Devices (Wiggler und Undulatoren) erfunden. Sie heißen deshalb Insertion Devices, weil sie zwischen zwei Ablenkmagneten installiert werden (inserted) und keine Nettoablenkung des Strahls hervorrufen. Die Wirkungsweise der Insertion Devices ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

Der Strahl wird durch die abwechselnden Magnetfelder über die Probe hin- und hergewedelt und beleuchtet somit für längere Zeit die Probe.

Die Parameter, die einen Undulator beschreiben, sind direkt aus Abb. 2 ersichtlich: die Periodenlänge und Spalthöhe (Abstand zwischen den beiden Undulatorhälften).

Der maximale Ablenkwinkel, den ein Elektron in einem Insertion Device erfährt, teilt die Insertion De-

vices in zwei Kategorien. Ist der Ablenkwinkel größer als der halbe Öffnungswinkel  $1/\gamma$  des Abstrahlungskegels, spricht man von einem Wiggler, ist er gleich oder kleiner, von einem Undulator [1].

Diese Unterteilung hat eine fundamentale physikalische Bedeutung. Betrachtet man ein einzelnes Elektron, so überlagern sich in einem Undulator alle abgestrahlten Photonen. Sie können also interferieren. In dem Abstrahlungskegel sind alle Wellenlängen vertreten. Man würde also erwarten, dass sich einige Frequenzen durch Interferenz auslöschen und andere verstärken. Abb. 3 zeigt das gerechnete Spektrum eines solchen Undulators. Betrachtet man nur die Strahlung entlang der Undulatorachse, wird fast die gesamte Strahlung bis auf eine Linie (die Fundamentallinie) und deren ungeradzahlige Vielfache durch Interferenz ausgelöscht.

## Der klassische Undulator aus Permanentmagneten

Der in Abb. 2 dargestellte Undulator ist wie fast alle bisher existierenden Undulatoren aus Permanentmagneten aufgebaut. Um die

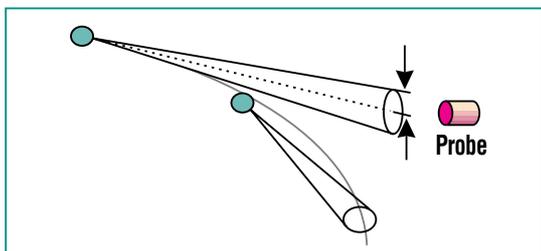


Abb. 1: Relativistische Elektronen in einem Ablenkmagneten senden in Vorwärtsrichtung einen eng begrenzten Kegel von Synchrotronstrahlung aus. Dieser Kegel überstreicht für einen kurzen Augenblick die Probe.

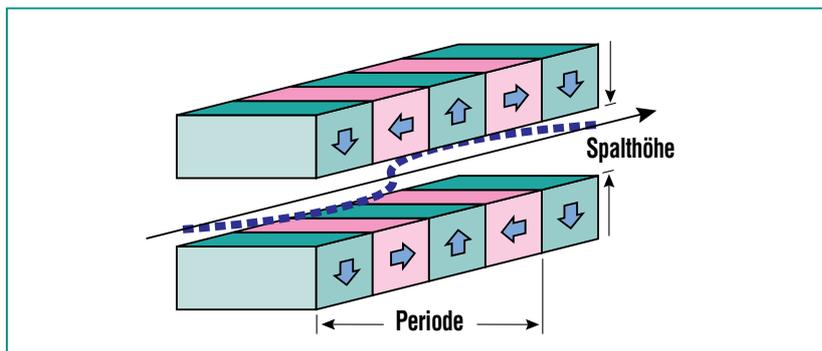


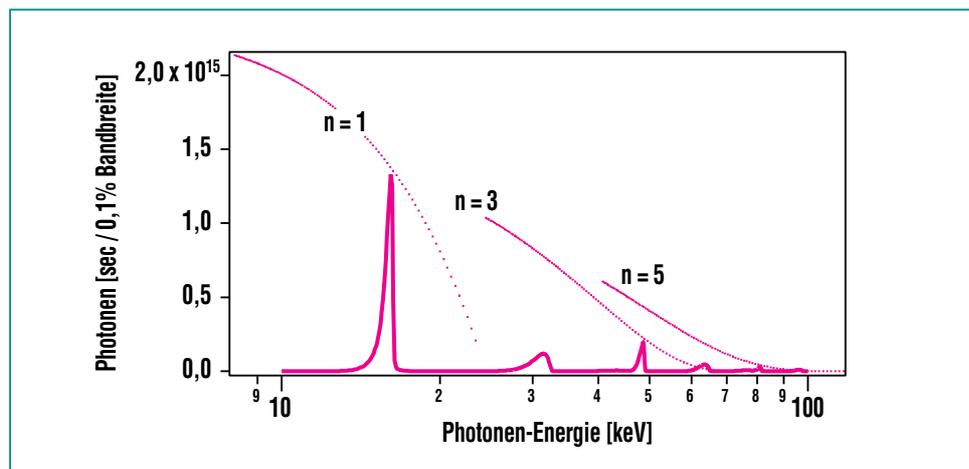
Abb. 2: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Insertion Devices. Der Strahl wird durch abwechselnde Felder auf eine sinusförmige Bahn gezwungen.

Position der Linien zu verändern, muss daher der Abstand der Undulatorhälften mechanisch verändert werden. Das ist eine mechanisch nicht ganz einfache Aufgabe, da die Permanentmagnete sich gegenseitig anziehen und damit auf das Gerät starke magnetische Kräfte wirken, die durch eine komplexe mechanische Struktur aufgefangen werden müssen.

Die maximale magnetische Feldstärke wird von den Materialeigenschaften der Permanentmagnete bestimmt. Deshalb wurde bei ANKA darüber nachgedacht, neuartige Undulatoren zu entwickeln, die den fundamentalen Nachteil, die mechanische Feldverstellung, nicht mehr haben und außerdem ein höheres Magnetfeld besitzen.

### Entwicklung von supraleitenden Undulatoren bei ANKA

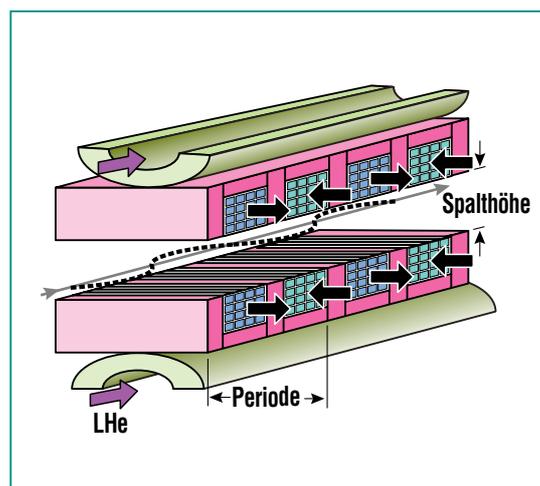
Es wurde daher vorgeschlagen, die Permanentmagnete durch su-



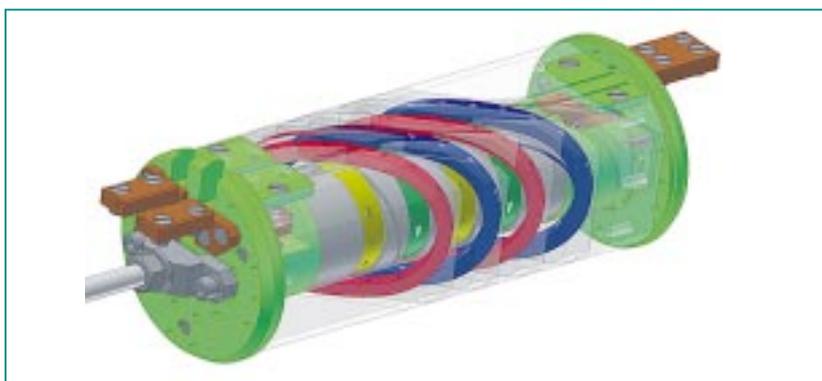
**Abb. 3:** Beispiel für ein Spektrum, das in einem Undulator erzeugt wird. Durch Interferenz der Strahlung entlang der Elektronenbahn werden im Wesentlichen nur Photonen einer Energie sowie deren ungeradzahlige Vielfache erzeugt. Die Position der Linie wird durch die Änderung der Magnetfeldstärke verschoben (entlang der gestrichelten Linie). Beim Verschieben ändert sich nicht nur die Energie sondern auch die Intensität.

praleitende Wicklungen zu ersetzen. Der Aufbau ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Die supraleitenden Drähte werden von hohen Strömen mit abwechselnder Stromrichtung durchflossen. Die hohen Ströme erzeugen ein starkes Magnetfeld, das nun auf den

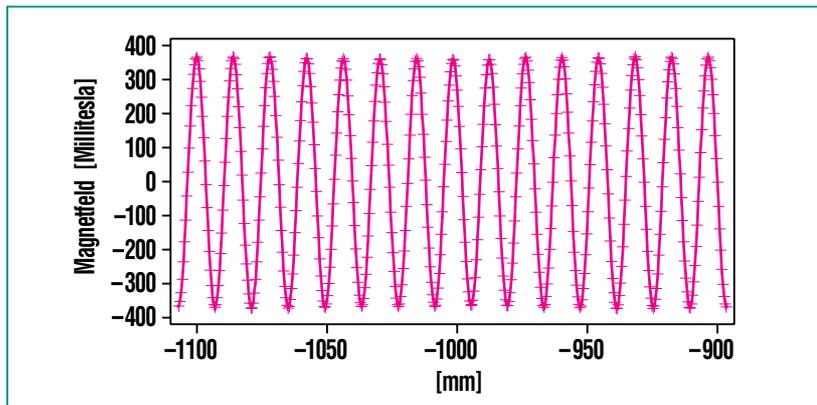
Strahl wirkt. Die Stromrichtung ist durch die Pfeilrichtung beschrieben [2].



**Abb. 5:** In den Speicherring ANKA eingebauter supraleitender Undulator. Die Gesamtlänge in Strahlrichtung ist etwa 2,3 m. Der Undulator kann mit einer festen Spalthöhe von 8, 12 und 16 mm betrieben werden. Bei der Injektion wird die Spalthöhe automatisch auf 20 mm geöffnet. Die Periodenlänge ist 14 mm. Insgesamt besteht der Undulator aus 100 Perioden.



**Abb. 4:** Prinzip des von ANKA entwickelten supraleitenden Undulators. Die Permanentmagnete wurden durch supraleitende Drähte ersetzt, die von hohen Strömen (bis zu 1000 A pro Draht) mit abwechselnder Stromrichtung durchflossen werden. Der zwischen den Spulen befindliche Eisenkern dient zur Bündelung der Feldlinien. Der ganze Undulator wird entweder mit flüssigem Helium oder Kaltköpfen (sogenannten Cryocoolern) gekühlt.



**Abb. 6: Beispiel einer Feldmessung. Das Bild zeigt einen Ausschnitt aus der Mitte des Undulators (mehrere Perioden von 100). Die Spalthöhe ist 8 mm, die Stromdichte 500 A/mm<sup>2</sup>. Die Punkte markieren die mit einer Hall-Sonde gemessenen Punkte. Die Periodenlänge ist 14 mm.**

Um eine hohe Feldstärke zu erzielen, müssen die supraleitenden Drähte dicht am Strahl angeordnet sein: die Kühlung muss indirekt erfolgen. Bei dem ersten vom Forschungszentrum Karlsruhe gebauten Modell (getestet am Mainzer Microtron MAMI [3]) erfolgte die Kühlung durch flüssiges Helium, bei dem zweiten in ANKA installierten und von der Firma ACCEL Instr. GmbH gebauten Gerät erfolgt die Kühlung durch Kontakt mit sogenannten Kaltköpfen oder Cryocoolern.

Das in ANKA eingebaute Gerät ist in Abb. 5 dargestellt [4].

Abb. 6 zeigt einen Ausschnitt aus dem gemessenen Feld des Undulators.

### Die weltweit ersten Strahltests mit supraleitenden Undulatoren bei ANKA

Ziel der Versuche mit Strahl war es, herauszufinden, wie sich der Undulator in einem Speicherring ver-

hält. Das größte Problem dabei liegt in der Tatsache, dass der Strahl und die 4 Grad kalte Oberfläche nur wenige Millimeter voneinander entfernt sind. Der Strahl kann diese Oberfläche auf vielfache Weise erwärmen:

a.) Synchrotronlicht, das von einem vor dem Undulator liegenden Ablenk magneten er-

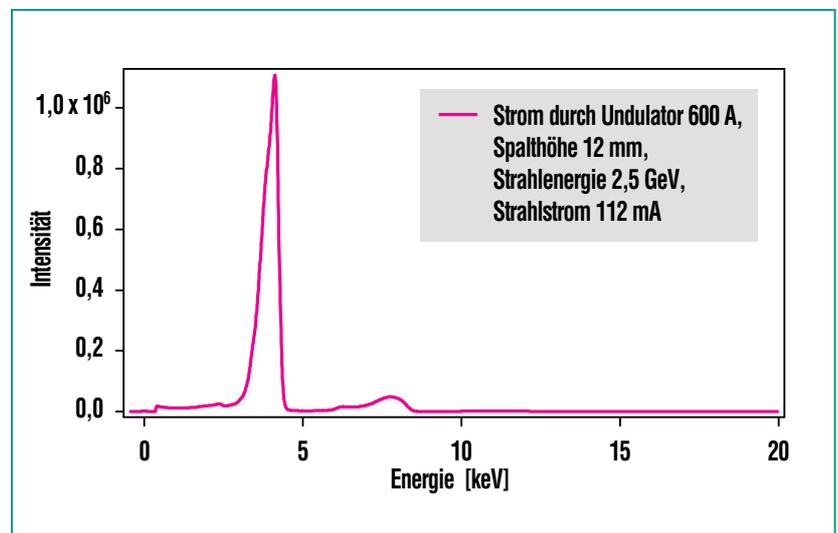
zeugt wird, fällt auf die 4 Grad Kelvin kalte Oberfläche und wird dort zumindest teilweise absorbiert und erwärmt sie. Um das zu verhindern, wurde ein ausgeklügeltes Kollimatorsystem vor dem Undulator installiert, das verhindert, dass Strahlung von außen auf die kalten Oberflächen gelangt.

b.) Synchrotronlicht, das im Undulator selbst erzeugt wird, kann die Oberfläche erwärmen.

c.) Der durch den Undulator fliegende Elektronenstrahl erzeugt im Undulator Spiegelströme, die den Undulator erwärmen.

d.) Es ist bekannt, dass der Strahl durch Synchrotronlicht außerhalb des Undulators die Vakuumkammer um einige Grad erwärmt. Durch Wärmetransport dringt die Wärme in den Undulator.

Die Berechnung dieser Effekte ist schwierig, da nahe dem absoluten Nullpunkt die physikalischen Ei-



**Abb. 7: Erstes mit dem supraleitenden Undulator bei ANKA aufgenommenes Spektrum (Periodenlänge 14 mm, Strahlenergie 2,5 GeV).**

igenschaften der Materie wie der Wärmetransport anders ablaufen als bei Raumtemperatur. So ist zum Beispiel der Effekt der Hochfrequenz-Spiegelströme bei niedrigen Temperaturen kaum untersucht, sodass das Design eines solchen Gerätes mit Risiken verbunden ist.

Die Messungen an ANKA zeigten jedoch, dass die oben beschriebenen Effekte richtig abgeschätzt wurden und dass ein solches System tatsächlich funktioniert. Abb. 7 zeigt ein erstes gemessenes Spektrum und man kann erkennen, dass es mit den theoretischen Vorhersagen, wie sie in Abb. 3 gezeigt wurden, recht gut übereinstimmt.

### Zukünftige Entwicklungen bei ANKA

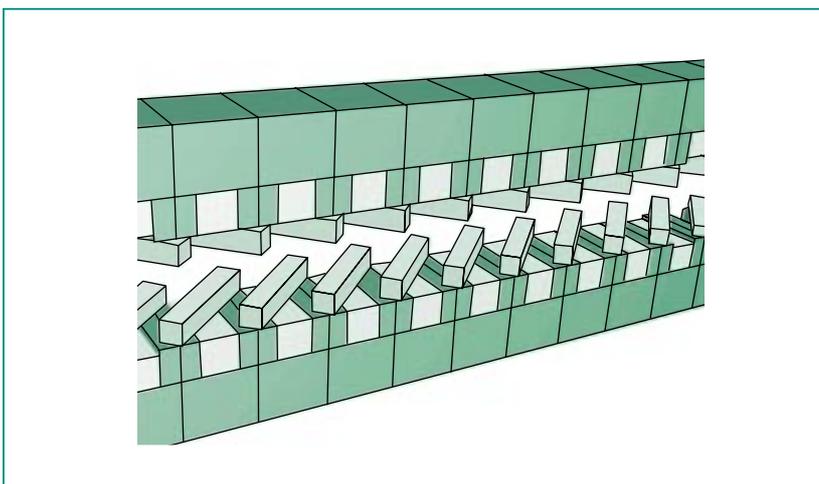
Nach den ersten erfolgreichen Funktionstests dieses Geräts wird

darin gedacht, mehrere supraleitende Undulatoren in ANKA einzusetzen. Mit diesen neuen Undulatoren soll ein weiterer Bereich von Anwendungen abgedeckt werden. Dabei will man die Tatsache ausnutzen, dass die Eigenschaften der emittierten Strahlung bei supraleitenden Undulatoren elektrisch verstellt werden können. Das Konzept zielt darauf ab, den Polarisationsvektor des Lichtes elektrisch zu verändern: je nach Einstellung kann man durch elektrisches Umschalten zum Beispiel links- oder rechtshändig zirkular polarisiertes Licht erzeugen oder aber die Periodenlänge des Undulators in Stufen verändern.

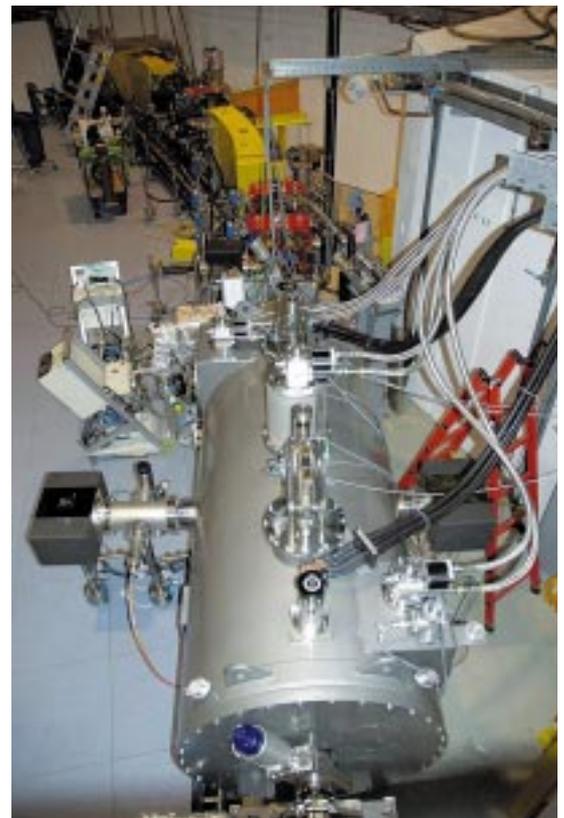
Abb. 8 zeigt eine von mehreren möglichen Bauformen, wie man die Polarisationsrichtung elektrisch verstellen kann. Im Prinzip handelt es sich um zwei unabhängige Undulatoren, die ineinander geschachtelt sind. Der eine ist rela-

tiv zu dem anderen geneigt. Die geneigte Wicklung erzeugt sowohl ein horizontales wie auch ein vertikales Feld, die andere Wicklung aber nur ein vertikales Feld. Durch Veränderung der Stärke der Ströme kann man die Polarisationsrichtung des Lichtes einstellen [5].

Die Herstellung von helischen Wicklungen erfordert neue Fertigungsmethoden. Um diese auszuprobieren und zu optimieren, wurde am Institut für technische Physik des Forschungszentrums Karlsruhe ein erster kurzer Prototyp entwickelt und getestet (Abb. 9).



**Abb. 8:** Schematische Darstellung des geplanten supraleitenden Undulators für ANKA, bei dem man nicht nur die Wellenlänge sondern auch die Polarisationsrichtung des Lichtes einstellen kann. Der Undulator besteht aus zwei Teilundulatoren, wobei einer sowohl horizontale als auch vertikale Magnetfelder erzeugt, der zweite nur vertikale. Durch Wahl der Feldstärken wird die für das Experiment gewünschte Polarisationsrichtung eingestellt.



**Abb. 9:** Erster in einem Heliumbad getesteter Undulator Testaufbau (gezeigt ist eine Hälfte des Undulators), der zu einem helischen Undulator mit variabler Polarisationsrichtung weiterentwickelt und in ANKA eingebaut werden soll.

In ANKA soll später ein weiterer supraleitender Undulator eingebaut werden, bei dem die Periodenlänge in Stufen elektrisch verändert werden kann. Das hat den Vorteil, dass man die abgestrahlte Photonenenergie über einen weiten Bereich variieren kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden: im Forschungszentrum Karlsruhe wurde der erste supraleitende Undulator mit kurzer Periode entwickelt und erfolgreich getestet.

### Zukünftige Entwicklungen weltweit

Dies ist jedoch aller Voraussicht nach nur der erste Schritt einer weitergehenden internationalen Entwicklung [6]. Experten vom Berkeley National Lab haben bereits darauf hingewiesen, dass für den Bau von supraleitenden Undulatoren andere supraleitende Materialien besser geeignet sind als die hier verwendeten NbTi-Drähte. Es wurde vorgeschlagen, Nb<sub>3</sub>Sn-Supraleiter zu verwenden und ein erster Prototyp wurde in Berkeley gebaut und (ohne Strahl) getestet.

Dieses Konzept wird derzeit auch beim amerikanischen Hochfeldlabor in Tallahassee weiter verfeinert. Sowohl das Brookhaven National Lab und Argonne National Lab begannen ebenfalls Entwicklungen auf diesem Gebiet. Die European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble baut gemeinsam mit der Industrie im Rahmen eines EU-Programms einen supraleitenden Undulator. Es wird interessant sein, zu beobachten, wie sich die Idee des supraleitenden Undulators in den nächsten Jahren weltweit weiterentwickeln wird.

## Literatur

- [1] H. Onuki, P. Elleaume (editors), *Undulators, Wigglers and their Application*, Taylor and Francis 2003
- [2] H.O. Moser, R. Rossmanith, *Nucl. Instr. Meth, A*, 490(403)2002
- [3] T. Hezel et al., *Proc. PAC 1999, New York 2002*, <http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/p99/PAPERS/TUAR5.PDF>
- [4] A. Geisler et al., *Proc. PAC 2002, Paris* <http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/e02/PAPERS/TUPLE040.pdf> PAC 2002
- [5] A. Bernhard et al., *IEEE Trans. On Applied Superconductivity*, Vol.15, No. 2 (2005), p. 1228
- [6] *siehe Proc. WUS 2005, DESY June 2005* <http://www.desy.de/wus2005/>

# Erzeugung hoch intensiver kohärenter Synchrotronstrahlung im THz-Bereich

A.-S. Müller, Y.-L. Mathis, ISS

## Einleitung

Der Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen 0,3 und 20 THz gilt als vorderste Front der Spektroskopie in Physik, Chemie, Biologie, Materialwissenschaften und Medizin [1]. Mit Strahlung im THz-Bereich lassen sich Systeme untersuchen und kontrollieren, die Zeitkonstanten im Bereich von 1 ps aufweisen. Beispiele hierfür sind atomare Elektronenbahnen in hoch angeregten Rydberg-Zuständen, Rotationen kleiner Moleküle sowie kollektive Schwingungsmoden von Proteinen und polaren Flüssigkeiten wie z.B. Wasser. Auch Elektronenresonanzen in Halbleiternanostrukturen und Bandlücken von Supraleitern lassen sich mit THz-Strahlung untersuchen. Die Wellenlänge entspricht ungefähr der thermischen Strahlung von Materie bei 10 K. Der THz-Bereich ist eine Übergangsregion im elektromagnetischen Spektrum: er liegt oberhalb des Frequenzbereichs traditioneller Elektronik aber unterhalb der Frequenzen von optischen und Infrarot-Generatoren („Photonik“). Bisher gab es kaum Möglichkeiten, hinreichend intensive und brillante Strahlung in dem fraglichen Wellenlängenbereich zu erzeugen, weshalb der Bereich auch als „THz-Lücke“ bezeichnet wird (siehe Abb. 1). Einen Weg, diese Lücke zu füllen, bietet die Erzeugung hoch intensiver kohärenter Strahlung der entsprechenden Frequenzen in Beschleunigern.

In einem Synchrotron wird durch die Ablenkung relativistischer Elektronen im Magnetfeld elektromagnetische Strahlung in einem weiten Wellenlängenbereich von Rönt-

genenergien über sichtbares Licht bis hinunter ins ferne Infrarot, also den Bereich zwischen 0,3 und 12 THz, erzeugt. Die Intensität der inkohärenten Strahlung im fernen Infrarot unterhalb von 0,3 THz ist im Allgemeinen für Experimente zu gering, erst die Erzeugung kohärenter THz-Strahlung macht die Nutzung möglich. Kohärente Synchrotronstrahlung entsteht, wenn die Länge der im Speicherring umlaufenden Elektronenpa-

kete („Bunches“) der Wellenlänge der emittierten Strahlung vergleichbar oder kleiner ist (siehe Abb. 2) [2,3]. Die Emission von großen Wellenlängen oberhalb der Dimension der Vakuumkammer wird allerdings durch deren Abschirmwirkung unterdrückt. Kohärente Synchrotronstrahlung kann also erst beobachtet werden, wenn die Bunch-Länge einen bestimmten Schwellenwert unterschreitet.

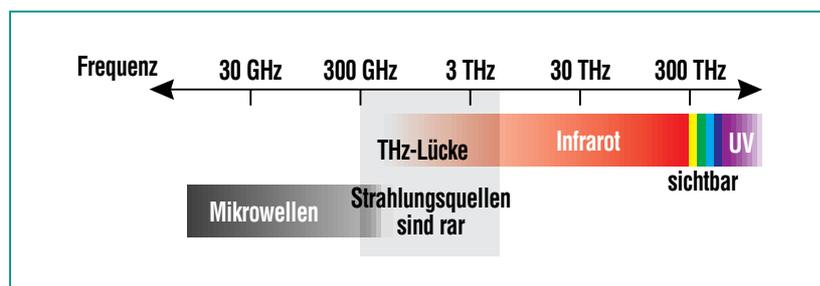


Abb. 1: Die technologische THz-Lücke im Vergleich zu anderen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums.

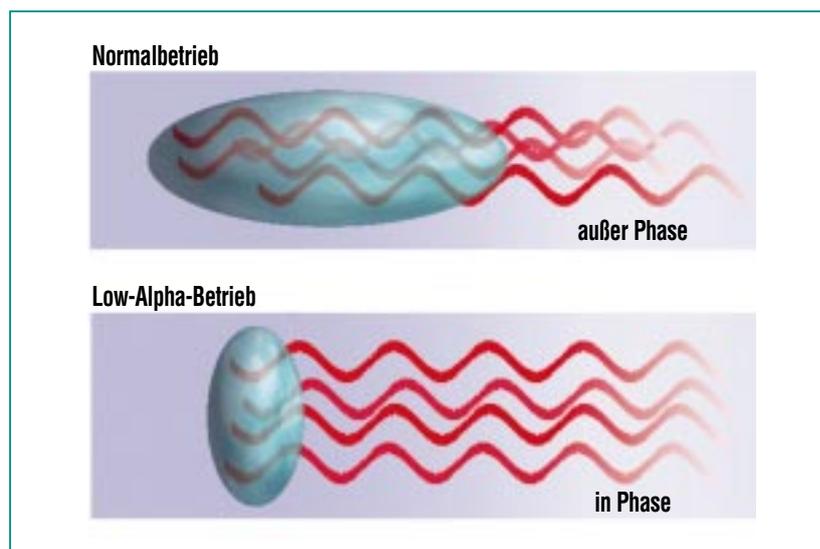


Abb. 2: Die Teilchen in einem langen Paket („Bunch“) emittieren Strahlung einer bestimmten Wellenlänge mit beliebigen Phasen. Die Strahlungsintensität wächst linear mit der Elektronenanzahl im Bunch. Für hinreichend kurze Bunches (wie im so genannten „Low-Alpha-Betrieb“ realisiert) sind alle Wellen notwendigerweise in Phase, wodurch die Intensität der Strahlung quadratisch mit der Elektronenzahl ansteigt.

Dank der Zusammenarbeit der ANKA-IR und Beschleunigergruppen ist es möglich geworden, bei ANKA stabile kohärente sub-THz und THz-Strahlung zu erzeugen. Der ANKA-Speicherring gehört damit zu den wenigen Beschleunigern weltweit, an denen diese Strahlung für Experimente zur Verfügung steht [4].

Der Speicherring der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA wird übli-

cherweise bei einer Elektronstrahlenergie von 2,5 GeV betrieben. Der Strahl wird bei 0,5 GeV injiziert, akkumuliert und dann auf die gewählte Endenergie beschleunigt. Diese Flexibilität in der Wahl der Strahlenergie ist von großem Vorteil für die Erzeugung kurzer Bunches, da frühere Messungen gezeigt haben, daß die natürliche Bunchlänge im ANKA-Speicherring bei einer Strahlenergie von

1,3 GeV am kleinsten ist [5]. Unterhalb dieser Energie führen longitudinale Instabilitäten zu einer effektiven Bunch-Verlängerung. Um die Bunch-Länge von diesem Ausgangspunkt aus weiter zu reduzieren, muß die Magnetoptik des Speicherrings modifiziert werden. Man erhält eine Optik mit reduziertem „Momentum Compaction Faktor“  $\alpha_c$ , die so genannte „Low-Alpha“-Optik [3].

### Kurze Bunches durch Änderung der Weglängen

Das einfache Modell eines Beschleunigers (siehe Abb. 3) mit nur einer Beschleunigungsstrecke macht deutlich, warum sich im Synchrotron Teilchenpakete endlicher Länge ausbilden. Die Bahnen der Elektronen im Ablenkbild des Beschleunigers hängen vom Teilchenimpuls ab. Ein Teilchen mit kleinerem Impuls erfährt eine stärkere Ablenkung und beendet deshalb seinen Umlauf früher als ein Teilchen mit Sollimpuls. Durch die frühere Ankunftszeit gewinnt das Teilchen mehr Energie im Wechselfeld des Resonators und legt damit im folgenden Umlauf einen längeren Weg zurück. Die longitudinale Position oszilliert um einen stabilen Punkt („Synchrotron-schwingung“) und die Teilchen bilden eine longitudinale Verteilung, deren RMS-Breite nur vom Pfadlängenunterschied der einzelnen Teilchen für verschiedene Energien abhängt. Das bezeichnet man als das Prinzip der Phasenfokussierung.

Der Momentum Compaction Faktor  $\alpha_c$  ist definiert als das relative Anwachsen der Elektronpfadlänge

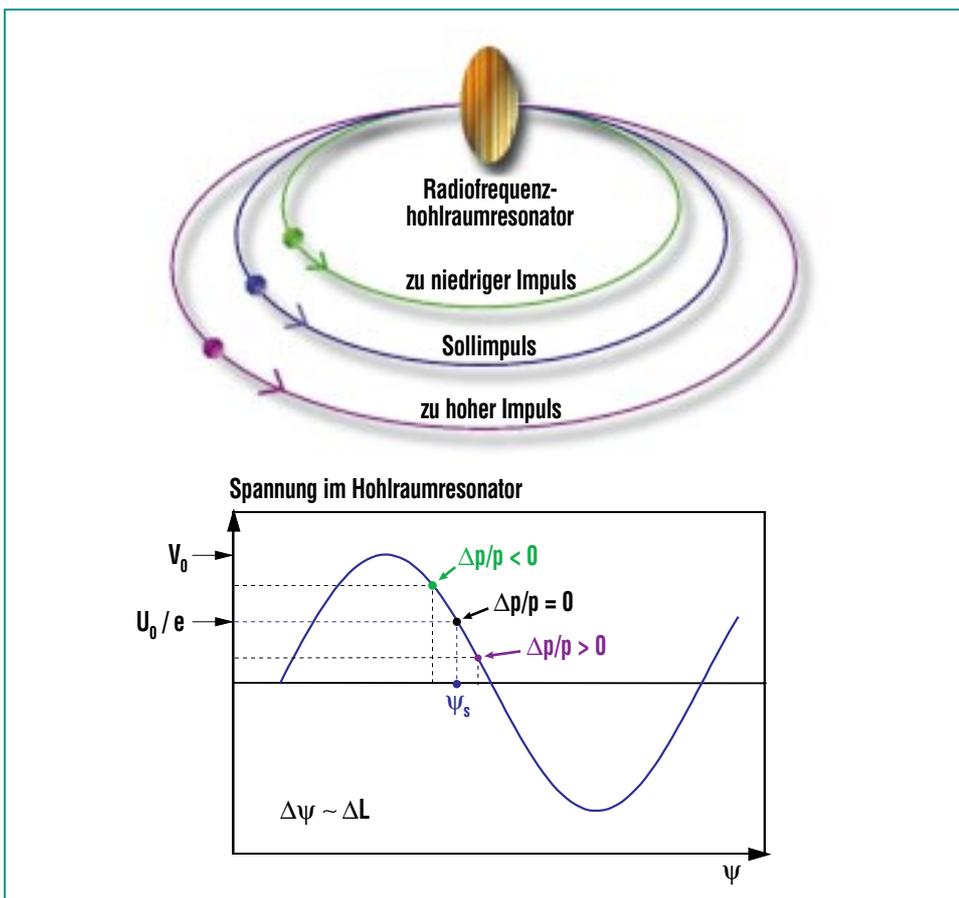


Abb. 3: Oben: Einfaches Modell eines Beschleunigers mit nur einer Beschleunigungsstrecke. Die Pfadlängen der Elektronenbahnen im Ablenkbild des Beschleunigers hängen vom Teilchenimpuls ab. Ein Teilchen mit kleinerem Impuls erfährt eine stärkere Ablenkung und beendet deshalb seinen Umlauf früher als ein Teilchen mit Sollimpuls. Unten: Durch die frühere Ankunftszeit gewinnt das Teilchen mit kleinerem Impuls mehr Energie im Wechselfeld des Resonators und hat damit im folgenden Umlauf einen längeren Weg zurück zu legen.

C als Funktion der relativen Abweichung vom Impuls des Referenzteilchens  $p_0$ :

$$\Delta C/C = \alpha_c \Delta p/p_0.$$

Für einen Momentum Compaction Faktor nahe Null haben Teilchen unterschiedlichen Impulses nahezu gleiche Pfadlängen. Die Bunch-Länge schrumpft proportional zu  $\sqrt{\alpha_c}$ ; ein um den Faktor 16 reduziertes  $\alpha_c$  führt also zu einem viermal kürzeren Bunch. Weil eine solche Kompression aber hohe Ladungsdichten verursacht, gilt es zahlreichen Strahlinstabilitäten entgegenzuwirken.

### Eine spezielle Low-Alpha-Optik für den ANKA-Speicherring

In einem Speicherring werden die Elektronen durch das Führungsfeld der Dipolmagnete auf der Kreisbahn gehalten; alternierend horizontal und vertikal fokussierende Quadrupolmagnete sorgen für ei-

ne Bündelung des Strahls. Der ANKA-Speicherring ist aus vier symmetrischen Sektoren aufgebaut in denen sich die Magnetabfolge jeweils wiederholt. Die durch die Wahl der Quadrupolmagnetstärken gegebene Ortsabhängigkeit der Strahlgröße wird durch die so genannten Betatronfunktionen (auch „ $\beta$ -Funktionen“ genannt) beschrieben. Die Dispersion gibt die Abhängigkeit der horizontalen Teilchenposition vom Teilchenimpuls an. Der Momentum Compaction Faktor kann durch die Änderung des Verlaufs der Dispersion in den Ablenkmagneten eingestellt werden. Abb. 4 zeigt den Verlauf der optischen Funktionen der speziellen Low-Alpha-Optik für einen der vier Sektoren des ANKA-Speicherrings.

Eine Reduktion des Momentum Compaction Faktors von seinem Wert für den regulären Betrieb von  $7,2 \times 10^{-3}$  auf  $1,4 \times 10^{-4}$  im Low-Alpha-Betrieb wurde erreicht, aber scheint nicht die letzte Grenze

darzustellen. In zukünftigen Studien ist geplant,  $\alpha_c$  bis zum Limit der Strahlstabilität zu verringern. Die dem minimal eingestellten Wert des Momentum Compaction Faktors entsprechende Bunch-Länge für einen Bunch-Strom von 0,35 mA wurde aus der IR-Interferogrammbreite zu  $\sigma_s = (0,86 \pm 0,05)$  ps bestimmt [4].

Der Momentum Compaction Faktor selbst ist ebenfalls abhängig vom Teilchenimpuls und lässt sich als Funktion der Impulsabweichung entwickeln:

$$\alpha_c = \sum_{i=0}^n \alpha_i \left( \frac{\Delta p}{p_0} \right)^i$$

Das Verhältnis der einzelnen Terme ist von entscheidender Bedeutung für die Strahlstabilität und den maximalen Strom. Um die Terme höherer Ordnung experimentell zu bestimmen, wird die Frequenz des Dipolmodus der Synchrotron-schwingung als Funktion der Radiofrequenz des Speicherrings gemessen und daraus dann  $\alpha_c$  abgeleitet. Das Resultat einer solchen Messung für ein  $\alpha_c$  in der Nähe der Schwelle zu kohärenter Emission ist in Abb. 5 zu sehen. Die Kurve stellt einen Fit an die abgeleiteten Werte dar und liefert folgende Resultate für die führenden Terme des Momentum Compaction Faktors:

$$\alpha_0 = (0,533 \pm 0,002) \times 10^{-3},$$

$$\alpha_2 = -(185 \pm 5),$$

der Wert von  $\alpha_1$  ist mit einem Nullresultat verträglich. Diese Kombination sichert eine ausreichende Akzeptanz und ermöglicht damit einen stabilen Strahlbetrieb [6].

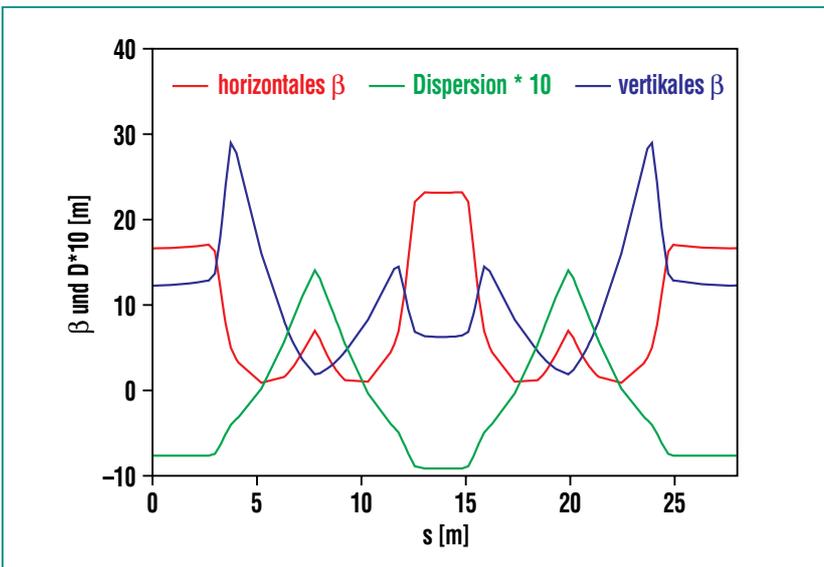
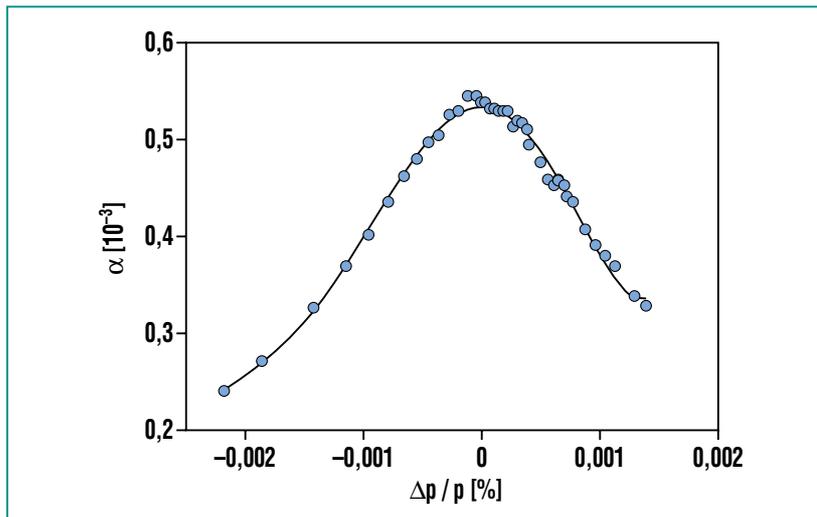


Abb. 4: Betatronfunktionen und Dispersion der Low-Alpha Optik für einen der vier Sektoren des ANKA Speicherrings.



**Abb. 5: Experimentell bestimmter Momentum Compaction Factor für mäßige Reduktion der Bunch-Länge als Funktion der Impulsabweichung.**

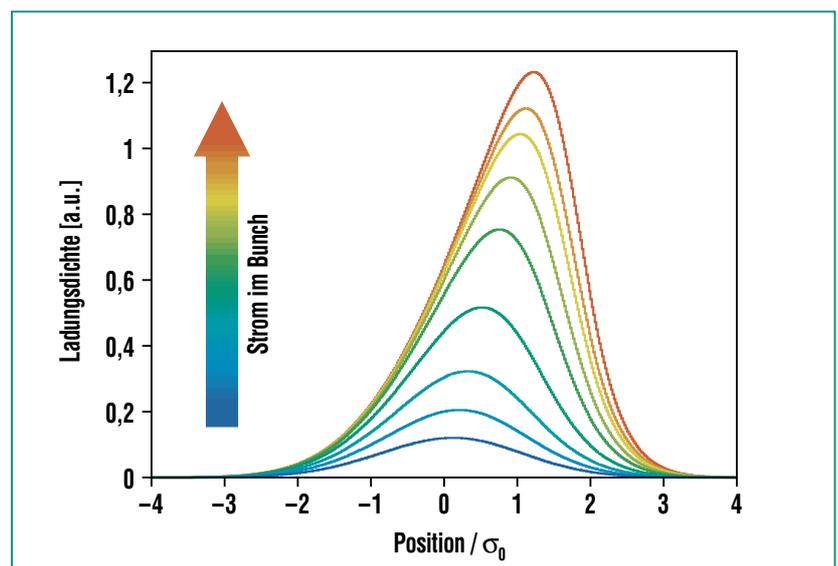
### Stabile Emission und Strahlungsausbrüche

Effekte wie Strahlinstabilitäten und die Bildung von Substrukturen durch das Strahlungsfeld der hoch intensiven kohärenten Synchrotronstrahlung selbst deformieren die Ladungsverteilung und ändern somit die Bunch-Länge [7]. Abb. 6 verdeutlicht, wie die effektive Bunch-Länge mit wachsendem Strom abnimmt, weil die Teilchen im Bunch nach vorne wandern, um den steigenden Energieverlust durch die kohärente Emission auszugleichen (vergl. Abb. 3). In Abhängigkeit von der exakten Form der Ladungsverteilung und dem Strom im Bunch ändert sich auch die Art der Emission von Synchrotronstrahlung. Für größere Bunch-Ströme finden regelrechte Ausbrüche von Strahlung statt, unterhalb eines Schwellenwerts ist die Emission konstant (stabil) [8].

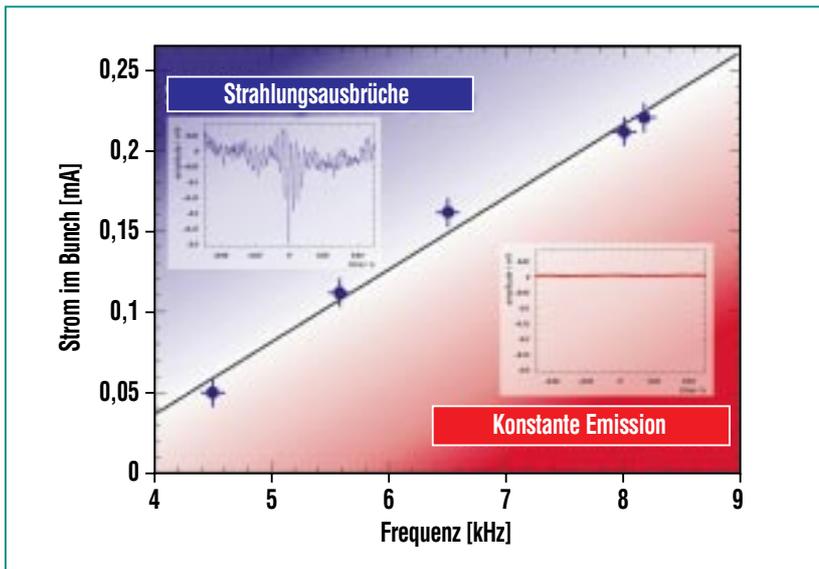
Die im fernen Infrarot emittierte Strahlung wird am ANKA-IR-

Strahlrohr beobachtet [9], wo das Synchrotronlicht im Randfeld eines Ablenk magneten erzeugt wird. Man spricht daher auch von „Synchrotronkantenstrahlung“. Im Vergleich zur herkömmlichen, im Bereich konstanten Feldes erzeugten

Strahlung ist diese so genannte Kantenstrahlung wesentlich stärker fokussiert. Das erlaubt die Beobachtung von Frequenzen bis 30 GHz trotz einer vergleichsweise kleinen vertikalen Apertur, was bei herkömmlicher Ablenk magnetstrahlung durch die Zunahme der Strahldivergenz mit abnehmender Frequenz nicht möglich ist. Für die hier vorgestellten Studien wurde ein mit flüssigem Helium gekühlter Siliziumdetektor (Bolometer) verwendet. Abb. 7 zeigt den Schwellenstrom, bei dem die Strahlungsemission in kurzzeitigen Ausbrüchen in eine konstante Abstrahlung übergeht. Die beiden kleinen Abbildungen innerhalb Abb. 7 zeigen das Spannungssignal des Siliziumdetektors als Funktion der Zeit über einen Zeitraum von 100 ms für einen Ausbruch kohärenter Synchrotronstrahlung (links oben) bzw. für stabile Emission (rechts unten).



**Abb. 6: Longitudinale Gleichgewichtsverteilung für verschiedene Bunch-Ströme unterhalb des Schwellenstroms für stabile Emission. Man sieht deutlich, wie die führende Flanke zunehmend steiler wird und die RMS-Breite der Verteilung abnimmt.**



**Abb. 7: Grenze zwischen stabiler und instabiler Emission von kohärenter Synchrotronstrahlung als Funktion von Synchrotronfrequenz und Bunch-Strom. Kleine Abbildungen: Detektorsignal als Funktion der Zeit für einen Zeitraum von 100 ms.**

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Erzeugung und Beobachtung von hoch intensiver stabiler kohärenter Synchrotronkantenstrahlung im THz-Bereich stellt einen wichtigen Schritt in der Weiterentwicklung der Infrarot- und Beschleunigertechnologien an ANKA dar. Eine spezielle Magnetoptik mit reduziertem Momentum Compaction Faktor erlaubt es, die Bunch-Länge auf weniger als 1 ps zu reduzieren. Die dadurch erzeugte kohärente Strahlung im fernen Infrarot weist eine Verstärkung von bis zu 5 Größenordnungen gegenüber inkohärenter Emission auf.

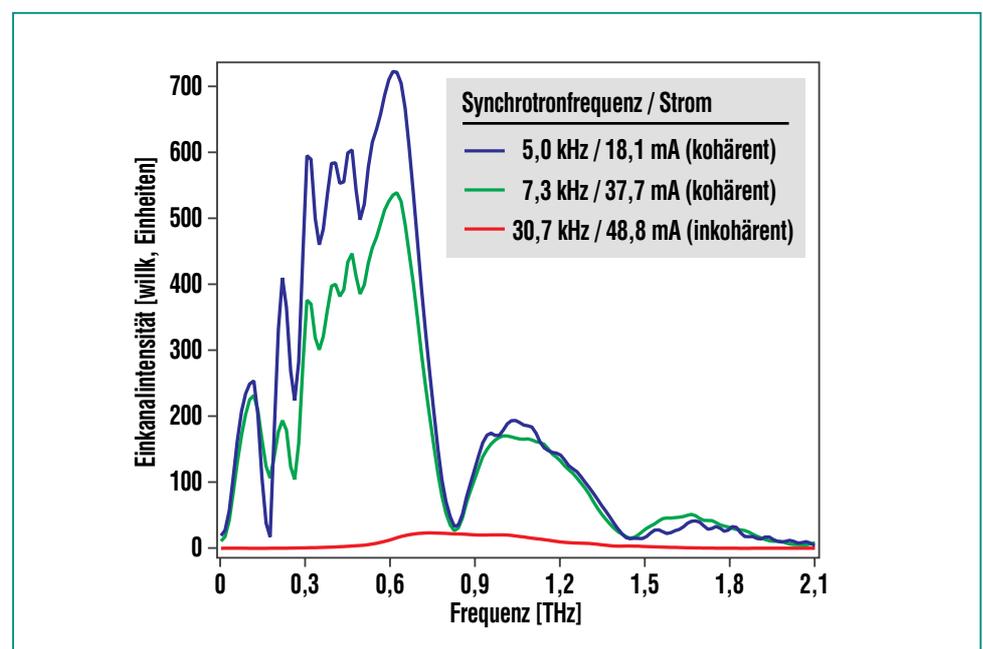
Zur Erweiterung des Verständnisses der Strahldynamik kurzer Bunches und zur Konsolidierung des Low-Alpha-Betriebs sind weiterführende Studien in Planung. Ergänzungen der Strahldiagnostik,

### Intensität und Spektrum im fernen Infrarot

Für kohärente Emission der Synchrotronstrahlung addieren sich die Amplituden der elektromagnetischen Felder linear, was in einer quadratischen Verstärkung der Strahlungsintensität resultiert. Die von einem Bunch abgestrahlte Gesamtleistung hängt nicht nur von der Anzahl der Elektronen im Bunch ab, sondern auch von der genauen Form der Ladungsverteilung: für eine gegebene Wellenlänge nimmt die Strahlungsintensität zu, wenn der Bunch kürzer wird.

Für kurze Bunches erstreckt sich das Spektrum im fernen Infrarot über den Frequenzbereich von 30 GHz bis zu 2 THz. Die Intensitätsverstärkung durch kohärente Emission in kurzen Bunches ist in den am ANKA-IR-Strahlrohr gemessenen Spektren in Abb. 8 gut

zu sehen. Verstärkungsfaktoren zwischen kohärenter und inkohärenter Intensität von bis zu 100000 wurden beobachtet.



**Abb. 8: Gemessene inkohärente bzw. kohärente Spektren im fernen Infrarot für verschiedene Bunch-Längen (gegeben durch die Synchrotronfrequenz).**

wie z.B. schnellere Detektoren für Strahlung im fernen Infrarot könnten tiefere Einblicke in die Emissionsarten gestatten und die Strahlung den jeweiligen Experimenten besser anpassen helfen.

Die derzeit in Vorbereitung befindlichen Experimente umfassen

Struktur und Rotationsdynamik von Wassereinschlüssen in Kristallen und Kolloiden, Analysen von Materialien mit hoch korrelierten Elektronensystemen, die Untersuchung von Fest-Flüssig-Grenzflächen sowie Studien niederfrequenter Moden in Proteinen.

## Danksagung

Unser Dank gilt unseren Kollegen vom ISS, C. J. Hirschmugl von der University of Wisconsin, Milwaukee, USA und K. Holldack, P. Kuske und G. Wüstefeld von BESSY II für ihre freundschaftliche Unterstützung.

## Literatur

- [1] *Opportunities in THz Science, Report of a DOE-NSF-NIH Workshop, Arlington, VA (USA), Feb. 12-14, 2004,* <http://www.sc.doe.gov/bes/reports/list.html>
- [2] G.L. Carr et al., *Investigation of Coherent Emission from the NSLS VUV Ring, Proceedings of the 18th Particle Accelerator Conference, 1999*
- [3] M. Abo-Bakr et al., *Coherent mm-Radiation Experiments at the BESSY II Storage Ring, Proceedings of the 7th European Particle Accelerator Conference, 2000*
- [4] A.-S. Müller et al., *Far Infrared Coherent Synchrotron Edge Radiation at ANKA, Proceedings of the 21st Particle Accelerator Conference, 2005*
- [5] F. Pérez et al., *Beam Size and Bunch Length Measurements at the ANKA Storage Ring, Proceedings of the 20th Particle Accelerator Conference, 2003*
- [6] H. Wiedemann, *Particle Accelerator Physics II, Nonlinear and Higher-Order Beam Dynamics, Springer Verlag, 1995*
- [7] M. Abo-Bakr et al., *Coherent Emission of Synchrotron Radiation and Longitudinal Instabilities, Proceedings of the 20th Particle Accelerator Conference, 2003*
- [8] F. Sannibale et al., *A Model Describing Stable Coherent Synchrotron Radiation in Storage Rings, Phys. Rev. Letters 93, No. 9, 2004*
- [9] Y.-L. Mathis, et al. *Terahertz Radiation at ANKA, the New Synchrotron Light Source in Karlsruhe, Journal of Biological Physics 29, pp. 313-318, 2003*

# Einkristall-IR-Imaging und XRD-Untersuchung eines ungewöhnlichen Phasenübergangs $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH}) - \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ (Dellait)

K. Garbev, ITC; B. Gasharova, ISS; H. Bernotat-Wulf, P. Stemmermann, ITC

## Einführung

Für jeden auf der Erde lebenden Menschen wird jedes Jahr etwa  $1 \text{ m}^3$  Beton produziert, insgesamt also etwa  $6 \times 10^9 \text{ m}^3$  Beton jährlich. Dabei werden 1,2 Milliarden Tonnen  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre ausgestoßen [1], im Wesentlichen zur Herstellung des benötigten Zements. Die Zementindustrie trägt mit etwa 5% zur globalen  $\text{CO}_2$ -Emission bei. Hinzu kommt die Tatsache, dass die Zementproduktion jährlich um 3% steigt [2]. Bei der Herstellung von Zement wird  $\text{CO}_2$  aus den Rohstoffen (Calcinierung von Kalk,  $\text{CaCO}_3$ , 54%) und aus Brennstoffen freigesetzt [3]. Zur Verminderung klimaschädlicher Emissionen wird daher einerseits laufend der Brennprozess verbessert, andererseits werden neue Zementarten, die bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden können, entwickelt. Schließlich ist der Einsatz neuer  $\text{CO}_2$ -armer Rohstoffe von großem Interesse.

Herkömmlicher Zement wird im Drehrohfen bei  $1450^\circ\text{C}$  aus Rohstoffen wie Kalkstein und Ton gebrannt. Dabei entsteht als Vorprodukt Zementklinker. Dieser wird, mit Gips und Zusatzstoffen vermischt, zu Zement gemahlen. Zementklinker besteht hauptsächlich aus vier Mineralphasen, den so genannten Klinkermineralen: Alit,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (50-70 Gew. %), Belit,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (15-30%), Tricalciumaluminat,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (5-10%) und Tetra-calciumaluminoferrit,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  (5-15%). Das häufigste und wichtigste Mineral Alit besitzt den höchsten Calciumoxidgehalt und die höchste technische Brenntemperatur (ca.  $1450^\circ\text{C}$ ). Da Calcium-

oxid in der Zementproduktion unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$  aus Kalk gewonnen wird, ist Alit bezogen auf die  $\text{CO}_2$ -Emission besonders problematisch. Die Herstellung von Belit ist dagegen vorteilhafter. Zum einen wird wegen des geringeren CaO-Gehalts weniger  $\text{CaCO}_3$  zur Herstellung benötigt. Zum anderen ist die benötigte technische Brenntemperatur mit  $1300^\circ\text{C}$  niedriger. Aus diesem Grund werden so genannte „low energy“- (LE)-Belitzemente intensiv untersucht. Ziel ist die Herstellung und Stabilisierung von Belit zu optimieren.

Zur Herstellung von Belit sind zwei grundsätzliche Methoden bekannt [4, 5]. Zur direkten Synthese werden die natürlichen Rohstoffe im Temperaturbereich zwischen  $1000$  und  $1300^\circ\text{C}$  gesintert. Zur Stabilisierung werden Oxide wie  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{BaO}$  zugesetzt.

Alternativ lässt sich Belit auch in einem zweistufigen Prozess kristallisieren. Zunächst werden hydrothermal hergestellte Calcium-Silikat-Hydrate (in Zementnomenklatur C-S-H-Phasen, C =  $\text{CaO}$ , S =  $\text{SiO}_2$ , H =  $\text{H}_2\text{O}$ ) wie z.B.  $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  ( $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ) [6] oder Hillebrandit  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$  produziert, die im zweiten Schritt entwässert und bei  $600\text{-}900^\circ\text{C}$  zu Belit umgewandelt werden. Die sehr niedrige Umwandlungstemperatur macht diese Methode besonders attraktiv aber auch schwierig zu steuern. Aus diesem Grund haben wir die beteiligten Reaktionen intensiv untersucht.

Dicalciumsilikat existiert in Abhängigkeit von der Temperatur in mehreren polymorphen Modifika-

tionen [7]. Vor allem die Modifikationen  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  (Belit) und  $\alpha'_1\text{-C}_2\text{S}$  sind, wegen ihres hydraulischen Verhaltens (= Festigkeitsentwicklung durch Reaktion mit Wasser unter Bildung von Hydratphasen) als Zement geeignet. Eine dritte, hydraulisch reaktive polymorphe Modifikation,  $\chi\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , entsteht nach [8] nur als Entwässerungsprodukt der C-S-H-Phase  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  bei  $390\text{-}490^\circ\text{C}$  an Luft. Alpha- $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  kommt in hydrothermal behandeltem Zementstein vor. In dieser Arbeit wird die Entwässerung von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  genauer untersucht.

## Experimentelles

Hydrothermal hergestelltes  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  wurde an Luft bei  $400$ ,  $450$ ,  $500$ ,  $600$ ,  $700$ ,  $800$ ,  $900$ ,  $1000$ ,  $1100$ ,  $1200$ , und  $1450^\circ\text{C}$  jeweils für 2 Stunden aufgeheizt. Einzelne Kristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop zur Infrarotspektroskopie (IR) ausgesucht. IR-Messungen wurden am IR-Strahlrohr der ANKA mit einem IR-Scope2-Mikroskop von Bruker in Transmission im mittleren IR-Bereich (MIR) durchgeführt. Als Probenträger diente ein KBr-Einkristall. Nicht polarisierte Spektren für Mappings wurden mit einer Blende von  $6 \mu\text{m}$  im Abstand von  $1,5 \mu\text{m}$  (oversampling) in  $a$ - $b$ -Ebene der Kristalle aufgenommen und um den Untergrund korrigiert.

Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessungen an  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Pulver wurden mit einer Kamera HTC1200 von PAAR auf einem D8-Advance-Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung und ortsempfindlichem Detektor im Tempera-

turbereich von 200 bis 900°C aufgenommen.

Aufgeheizte Pulverproben von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH wurden *ex situ* am Diffraktionsstrahlrohr der ANKA mit einer Wellenlänge von 0.94934 Å im 2 $\theta$ -Bereich 5-55° gemessen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Röntgendiffraktion

Abb. 1 zeigt die *in situ* gemessenen Diffraktogramme von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH im Temperaturbereich 200-900°C. Im oberen Teil der Abbildung ist der gesamte gemessene 2-Theta-Bereich (10-58° 2-Theta) dar-

gestellt. Im unteren Teil der Abbildung ist der Bereich 28-35° 2-Theta vergrößert. Während  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH bei 200°C noch unverändert vorliegt, beginnt bei 300°C das Wachstum von Reflexen des Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> (weiße Pfeile). Die Verbindung ist auch unter dem Mineralnamen Dellait bekannt. Bis 400°C sind beide Phasen nebeneinander vorhanden, wobei die Intensitäten der  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Reflexe mit steigender Temperatur stark abnehmen. Über 400°C ist röntgenographisch kein  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH nachweisbar. Zwischen 400-650°C bilden Dellait und x-C<sub>2</sub>S eine stabile Phasengesellschaft. Bei 900°C ist  $\alpha'$ <sub>L</sub>C<sub>2</sub>S die Hauptphase. Als Ne-

benphase ist weiter x-C<sub>2</sub>S vorhanden.

Die Bildung von Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> (Dellait) durch Entwässerung bei Normaldruck ist bisher nicht beschrieben worden. Alle in der Literatur vorhandenen Daten zur Synthese von Dellait deuten auf eine Stabilität bei Temperaturen über 350°C und Drücken über 350 bar. Die in unseren Versuchen hergestellten Dellaite sind auch nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur stabil. Dies zeigen die Röntgenpulveraufnahmen des behandelten  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. In Abb. 2 sind drei Aufnahmen (*ex situ*) gezeigt. Die untere Kurve zeigt das als Ausgangssubstanz benutzte  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH nach der hydrothermalen Synthe-

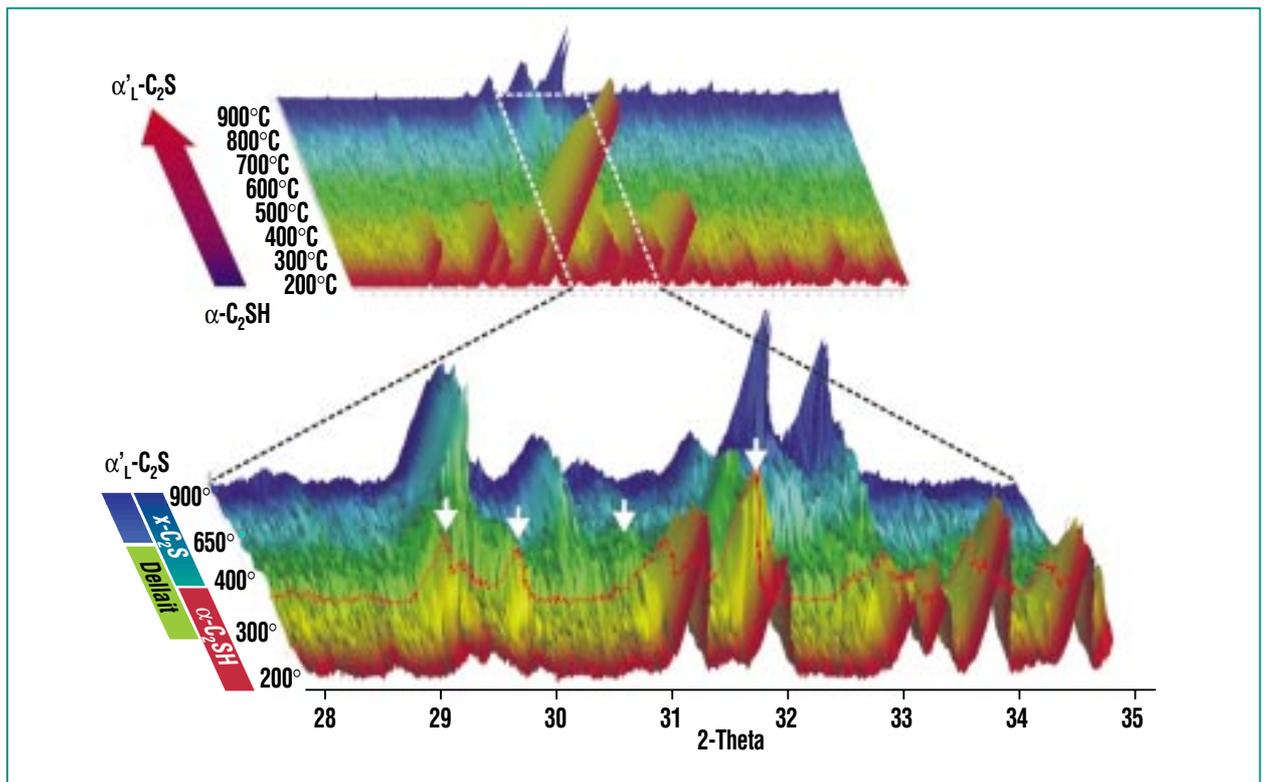


Abb. 1: Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH im Temperaturbereich 200-900°C. Oben: Gesamter 2-Theta-Bereich. Unten: Ausschnitt 28-35° 2-Theta. Über 300°C beginnt das Wachstum von Dellait (weiße Pfeile). Die rote Kurve zeigt die Messung bei 350°C. Dellait und  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH koexistieren.

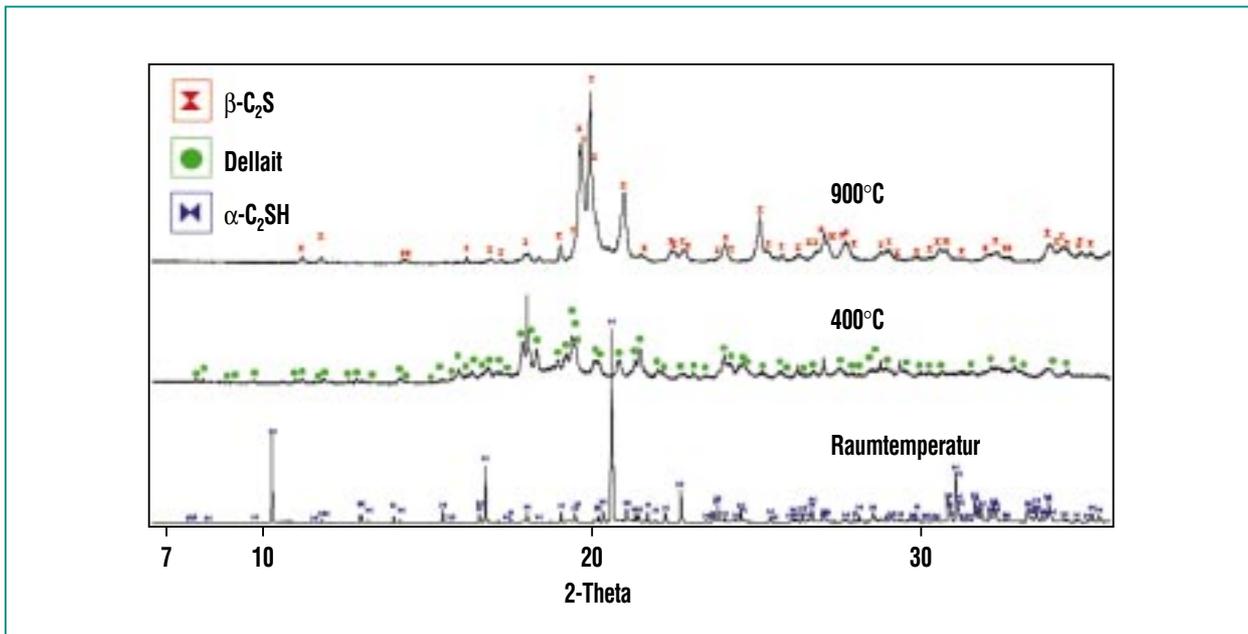


Abb. 2: Hochauflösende Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (nicht behandelt, unten),  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH bei 400°C 2Stunden getempert und abgekühlt (Mitte) und  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH bei 900°C getempert und abgekühlt (oben). Die Symbole in den Diffraktogrammen kennzeichnen die, für die angegebenen Verbindungen, charakteristischen Peaks.

se. Die mittlere Kurve zeigt bei 400°C für 2 Stunden an Luft getempertes  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur. Die Probe besteht hauptsächlich aus Dellait. Die obere Kurve zeigt  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, das bei 900°C für 2 Stunden getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Diese Probe besteht aus  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Der Phasenbestand unterscheidet sich damit von der *in situ* bei 900°C beobachteten Probe (Hauptphase  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, Abb. 1).

### IR-Spektroskopie

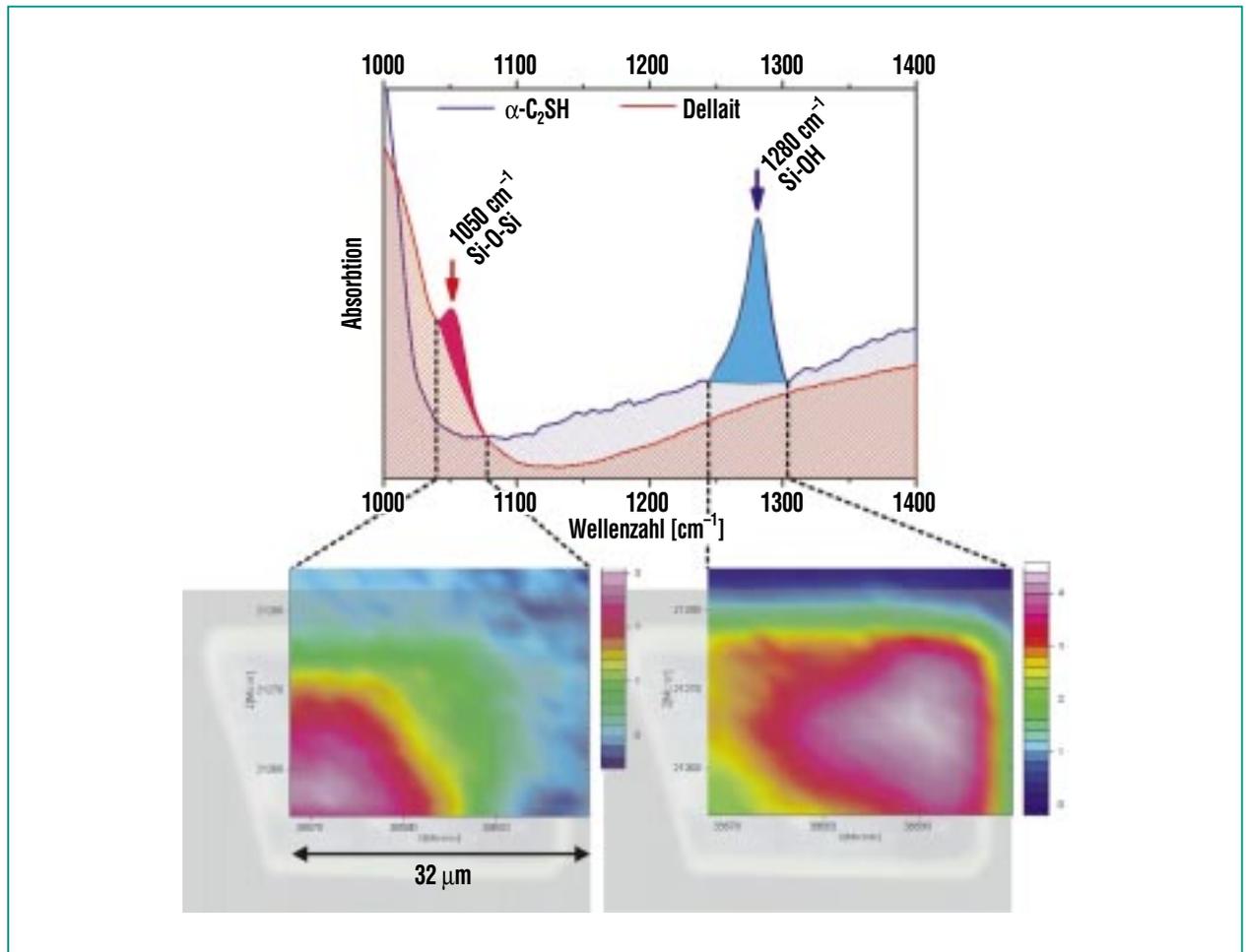
Um die Bildung von Dellait bei der Entwässerung von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH besser zu verstehen, wurden einzelne thermisch behandelte bzw. unbehandelte  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Kristalle mit IR-Spektroskopie untersucht. Unbehandelte  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Kristalle zeigen IR-Spektren, wie sie bereits von

Pampuh und Swiderski [9] beschrieben wurden. Sehr typisch sind Si-OH-Streckschwingungen bei 1280 cm<sup>-1</sup> (Abb. 3 oben, blaue Kurve), da die Struktur von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH aus isolierten Silikattetraedern besteht, wobei Silizium jeweils durch drei Sauerstoffe und eine OH-Gruppe koordiniert ist. Auch die Bande bei 3535 cm<sup>-1</sup> im Bereich der OH-Streckschwingungen ist für  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH charakteristisch (Abb. 4 oben, blaue Kurve).

Dellait besitzt dagegen keine der erwähnten Schwingungen. Wie aus der Strukturformel Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> hervorgeht, ist das Mineral sowohl aus isolierten Tetraedern [SiO<sub>4</sub>], als auch aus gepaarten Silikatgruppen [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] aufgebaut. Kein Tetraeder enthält OH-Gruppen. Die Si-O-Si-Bindungen der [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Gruppen verursachen im IR-Spektrum eine

neue Bande bei 1050 cm<sup>-1</sup>[10]. Diese Bande ist im IR-Spektrum eines bei 400°C aufgeheizten  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Kristalls deutlich sichtbar (Abb. 3 oben, rote Kurve). Außerdem sind für Dellait im Bereich der OH-Streckschwingungen zwei Banden bei 3574 cm<sup>-1</sup> und 3594 cm<sup>-1</sup> charakteristisch (Abb. 4 oben, rote Kurve).

Die dargestellten Unterschiede in den IR-Spektren von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH und Dellait wurden bei einer Serie von IR-Mappings an temperaturbehandelten  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Kristallen ausgenutzt. Als Beispiel ist das Mapping eines bei 350°C behandelten Kristalls (Ausschnitt 32 x 30µm) gezeigt. In dem gemessenen Bereich wurden Schrittweise 440 Messungen (22 x 20 Punkte) im Abstand von 1.5 µm durchgeführt. Abb. 3 fasst Mappings im Bereich der Silikatstreckschwingungen zu-



**Abb. 3:** IR-Mappings im Bereich der Silikatstretschwingungen. Oben: IR-Spektren von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  (blau) und Dellait (aus  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , bei 400°C getempert, rot). Die Integrationsbereiche sind jeweils angegeben. Unten: Mapping im Bereich 1030-1080  $\text{cm}^{-1}$  (links) und im Bereich 1240-1310  $\text{cm}^{-1}$  (rechts). Unter den Mappings ist ein Bild des Kristalls dargestellt.

sammen. Die Abb. 3 unten links zeigt die räumliche Verteilung der Intensität der Bande bei 1050  $\text{cm}^{-1}$  (Dellait). Die Spektren wurden über den Bereich 1030-1080  $\text{cm}^{-1}$  integriert. Die starke Intensität dieser Bande im Inneren des Kristalls zeigt, dass der Kristallkern im Wesentlichen aus Dellait besteht. Das Bild unten rechts in Abb. 3 zeigt dagegen die räumliche Verteilung der Intensität der Bande bei 1280  $\text{cm}^{-1}$ , die typisch für  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ist. In diesem Fall wur-

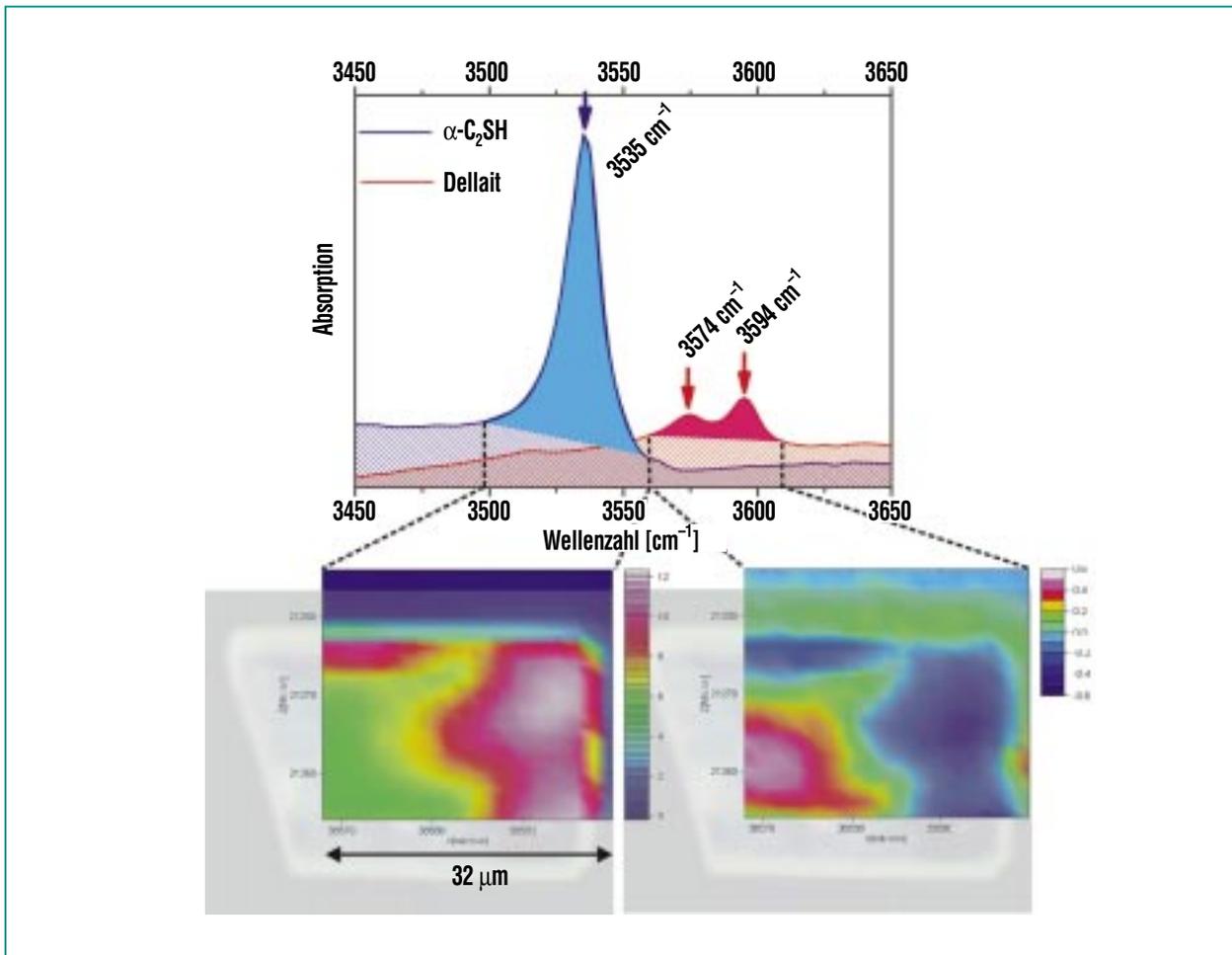
de die Integration über den Bereich 1240-1310  $\text{cm}^{-1}$  durchgeführt.  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ist am Rand ange-reichert.

Abb. 4 (unten links) zeigt die Integration der für  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  typischen Bande bei 3535  $\text{cm}^{-1}$  über den Bereich 3500-3560  $\text{cm}^{-1}$ . Die Bande zeigt eine höhere Intensität in äußeren Bereichen des Kristalls. Eine Integration im Frequenzbereich 3560-3610  $\text{cm}^{-1}$  (Doppelbande 3574 und 3594  $\text{cm}^{-1}$ , typisch für Dellait) zeigt dagegen ei-

ne Verstärkung der Intensität im Kristallinneren.

Da die einzelnen Mappings sich sehr gut überdecken und als komplementär betrachtet werden können, ist eine Beeinflussung der IR-Absorption durch die Kristalldicke auszuschließen.

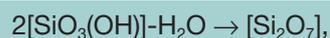
Die Bildung einer bisher nur als „Hochdruckphase“ bekannten Verbindung beim Aufheizen an Luft ist höchst interessant und bedarf einer Erklärung. Die durch syn-



**Abb. 4:** IR-Mappings im Bereich der OH-Streckschwingungen. Oben: IR-Spektren von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  (blau) und Dellait (aus  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , bei 400°C getempert, rot). Die Integrationsbereiche sind jeweils angegeben. Unten: Mapping im Bereich 3500–3560 $\text{cm}^{-1}$  (links) und im Bereich 3560–3610 $\text{cm}^{-1}$  (rechts). Unter den Mappings ist ein Bild des Kristalls dargestellt.

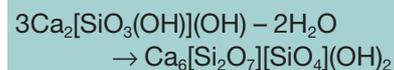
chrotrongestützte IR-Spektroskopie eindeutig ermittelte räumliche Verteilung von Dellait und  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  zeigt, dass die Entstehung von Dellait im Kern einzelner  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Einkristalle stattfindet. Dies wird als Hinweis für einen „Autoklaveneffekt“ einzelner Kristalle interpretiert, bei dem die Diffusion von  $\text{H}_2\text{O}$  eine entscheidende Rolle spielt. Die Entwässerung von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ist ein mehrstufiger Prozess, da seine Struktur unterschiedlich stark gebundene OH-Gruppen besitzt.

Während OH-Gruppen aus der Koordinationshülle von Calcium bei höheren Temperaturen entwässern, sind OH-Gruppen, die Silizium koordinieren relativ schwach gebunden. Bei Entwässerung von zwei isolierten  $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ -Gruppen kann Kondensation stattfinden:



der erste Schritt zur Bildung von Dellait. Insgesamt ergibt sich als

Reaktionsgleichung für den Phasenübergang  $\alpha\text{-C}_2\text{SH} \rightarrow$  Dellait:



Wir vermuten, dass diese Reaktion, wegen des in äußeren Bereichen einzelner Kristalle fehlenden Dampfdrucks, nicht vollständig ablaufen kann. Daher erwarten wir zunehmende Bildung von  $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  an den Kristallrändern.

## Zusammenfassung

Bei den Untersuchungen des thermischen Verhaltens von  $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  ( $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ) wurde ein bisher unbekannter Phasenübergang dieser Phase zu  $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$  (Dellait) bei ca. 300°C entdeckt. Die Stabilität

von Dellait erstreckt sich von ca. 300 bis 650°C. Damit wurden bisherige Spekulationen über eine nicht vollständige Entwässerung von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  im Bereich 390-490° bestätigt und erklärt. Nach Abkühlen bleibt Dellait stabil. Die räumliche Verteilung von Dellait und  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  innerhalb eines Kris-

talls zeigt die Bildung von Dellait im Kern. Da Dellait bisher nur als Hochdruckphase bekannt war, ist seine Entstehung unter Normaldruck äußerst interessant.

## Literatur

- [1] E. Gartner, *Cem. Concr. Res.*, (2004) 34, 1489-98
- [2] R. McCaffrey, (2002) *Cement and Lime Magazine; Environmental Special Issue*
- [3] A. Guerrero, S. Goni, I. Campillo, A. Moragues, *Environ. Sci. Technol.*, (2004) 38, 3209-13
- [4] A.K. Chatterjee, *Cem. Concr. Res.*, (1996). 26 [8] 1213-25
- [5] A.K. Chatterjee, *Cem. Concr. Res.*, (1996). 26 [8] 1227-37
- [6] H. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada, T. Mitsuda, *J. Am. Ceram. Soc.* (1993) 76 (7) 1707-12
- [7] I. Nettleship, K.G. Slavick, Y.J. Kim, W.M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1992) 75, 2400-06
- [8] H. Toraya, S. Yamazaki, *Acta Cryst* (2002) B58, 613-21
- [9] H. Pampuch, M. Swiderski, *Ceramika*, (1980) 30, 37-45
- [10] D.M. Roy, *Am. Miner.* (1958) 43, 1009-28

# Synchrotron-Infrarot-Mikrospektroskopie an lebenden Zellen

D. Moss, ISS; M. Keese, Universitätsklinikum Mannheim;  
R. Pepperkok, European Molecular Biology Laboratory Heidelberg

## Einleitung

Nachdem die Infrarot-Spektroskopie sich erfolgreich als Methode für strukturelle Untersuchungen von biologischen Molekülen etabliert hat, richtete in den vergangenen Jahren die Gemeinde der Biospektroskopiker ihr Augenmerk auf die Erforschung von Zellen und Geweben. Hierbei ist der Ansatz wie folgt: Mit der Infrarotspektroskopie lassen sich sämtliche chemischen Verbindungen sichtbar machen, daher muss das Infrarotspektrum eines sehr komplexen chemischen Systems wie eine biologische Zelle eine Summenfunktion der zellulären Chemie darstellen. Dabei sind Unterschiede im Verhalten, Zustand, Gesundheit bzw. Krankheit bei Zellen und Geweben grundsätzlich immer auf Unterschiede der zellulären Chemie zurückzuführen. Demzufolge müssen solche physiologisch und klinisch wichtige Unterschiede durch Vergleiche der jeweiligen Infrarotspektren erkennbar sein.

Selbstverständlich sind solche spektralen Unterschiede in den Infrarotspektren von Zellen sehr subtil – im Großen und Ganzen ist von der Chemie her auch eine sterbende oder an Krebs erkrankte Zelle immer noch eine Zelle. Dennoch hat sich gezeigt, dass die Auswertung der Spektren mit Hilfe ausgeklügelter mathematischer Mustererkennungs-Algorithmen zu viel versprechenden Ergebnissen führen kann. Diese Ergebnisse deuten auf weitreichende Anwendungsmöglichkeiten in der biologischen Forschung sowie in den Gebieten der Gewebeerkennung, Diagnose von Krankheiten und

Klassifizierung von Bakterienstämmen hin [1,2].

Das Synchrotron als Infrarotlichtquelle ist für solche Messungen geradezu ideal, da sie eine räumliche Auflösung bietet, die die Messung einzelner Zellen ermöglicht. Bei Messungen mit herkömmlichen Laborgeräten wird typischerweise ein Messfleck von 100 bis 200  $\mu\text{m}$  benötigt, um genügend Licht für die spektroskopischen Messungen durch die biologische Probe zu kriegen. So werden viele Zellen gleichzeitig gemessen und das erhaltene Spektrum stellt den Durchschnitt über alle Zellen dar. Das hat aber den Nachteil, dass bei einer heterogenen Population der Durchschnitt allein ein sehr verzerrtes Bild wiedergeben kann, weil die biologisch wichtigen intra-individuellen Unterschiede untergehen (statistisch gesehen hat ja der Durchschnittsmensch eine Hode und eine Brust!). Am Synchrotron, dank seiner effektiven Lichtquellenstärke im Mikrometerbereich und Strahldivergenz von weniger als  $1^\circ$ , kann das Infrarotlicht verlustfrei auf eine 5  $\mu\text{m}$  große Probenfläche fokussiert werden. Die erreichbare Lichtintensität auf einem solch minimalen Messfleck ist bis zu 1000 mal höher als mit einem herkömmlichen Laborgerät und liefert Spektren mit hervorragendem Signal-Rausch-Verhältnis bei Messzeiten im Sekundenbereich [3].

Über Infrarotmessungen von einzelnen Zellen mit Synchrotronlicht wurde bereits berichtet, z.B. an den U.S.-amerikanischen Synchrotrons ALS in Kalifornien [4] und NSLS in New York [5]. Allerdings handelte es sich hierbei –

wie auch bei bisherigen Messungen mit herkömmlichen Laborgeräten – um getrocknetes bzw. fixiertes Probenmaterial. Ziel unserer Studie an ANKA war es, eine biologisch relevantere Infrarot-Messmethode für einzelne *lebende* Zellen zu entwickeln. Das bedeutet, die Zellen müssen sich auch während der Messung in wässrigem Kulturmedium befinden und durch dieses Wasser hindurch muss spektroskopiert werden. Wegen der starken Hintergrundabsorption des Wassers im Infrarotbereich ist dies zwar eine große experimentelle Herausforderung, die Vorteile sind aber klar ersichtlich: Mögliche Artefakte werden vermieden und dadurch die Bedeutung für die biomedizinische Forschung gesichert, spektrale Änderungen in Antwort auf Einflüsse wie Drogen oder Umweltgifte können in Echtzeit verfolgt werden und somit wird beim Vergleich einer behandelten Zelle mit einer unbehandelten Kontrollzelle der potentielle Unsicherheitsfaktor der intra-individuellen Unterschiede eliminiert. Wie bei der Methode der Differenzspektroskopie für isolierte Biomoleküle [6-8] kann somit erreicht werden, dass subtile spektrale Unterschiede mit größtmöglicher Sicherheit und Präzision erfasst werden können.

## Messmethoden

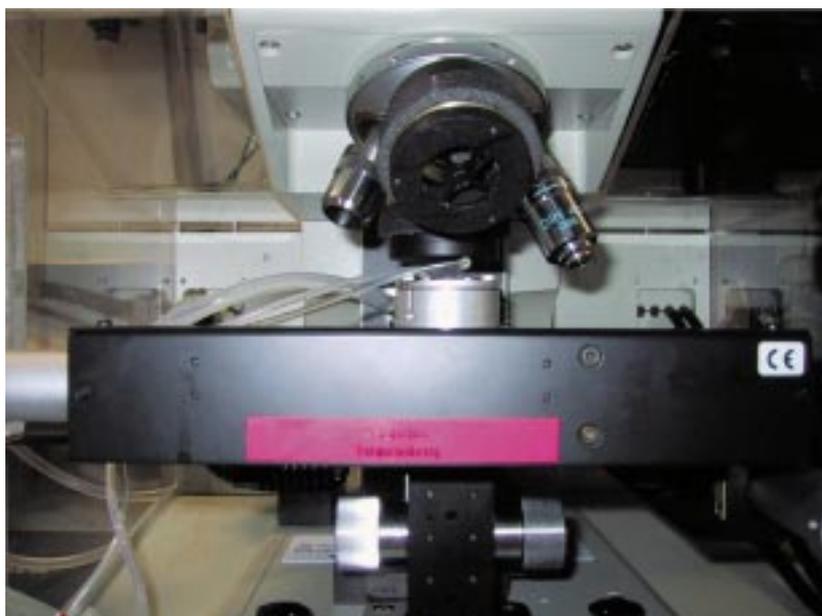
Die Experimente wurden am Infrarotmikroskop des Strahlrohrs ANKA-IR durchgeführt (Abb. 1). Dieses Strahlrohr nutzt die Synchrotron-Kantenstrahlung, eine neue Methode um die Strahlung eines relativistischen Elektronenstrahls von noch höherer Brillanz zu erhalten als dies von herkömmli-

chen Synchrotronquellen erzielt werden kann [9].

Es wurden verschiedene Arten von menschlichen Darmkrebszellen (HT29, SW-480, WIDR, CaCo2)

sowie als gesunde Kontrollen menschliche Fibroblasten (Primärkulturen) und Endothelzellen aus menschlichen Nabelschnurvenen untersucht. Diese Krebs- und ge-

sunden Zellen wurden sowohl in konfluenten als auch nicht-konfluenten Kulturen untersucht. Die Zellkulturen wurden ca. 24 Stunden vor den Messungen auf 32 x 3 mm große CaF<sub>2</sub>-Fenster etabliert und bei 37°C inkubiert. Unmittelbar vor den Messungen wurden die inzwischen mit gut haftenden Zellkulturen belegten Fenster in eine handelsübliche zerlegbare Durchflussküvette montiert. Mit Hilfe eines Teflon-Abstandhalters wurde die Schichtdicke der Küvette auf 11 bis 12 µm eingestellt. Während den Infrarotmessungen wurden die Zellen bei 35°C gehalten und mit einem kontinuierlichen, langsamen Kulturmediumfluss versorgt (230 µl pro Stunde). Die Aufnahme eines Infrarotspektrums erfolgte durch Blenden von 20 bis 30 µm Durchmesser und dauerte ca. 30 Sekunden.



**Abb. 1: Experimenteller Messaufbau am ANKA-IR Strahlrohr. Oben (links nach rechts): FTIR-Spektralphotometer, Durchflusstemperierbad, Schlauchquetschpumpe für die Mediumversorgung, IR-Mikroskop. Unten: Nahaufnahme der IR-Durchflussküvette am XY-Tisch des IR-Mikroskops.**

An dieser Stelle möchten wir anmerken, dass sich das Synchrotron-Infrarotlicht weder toxisch noch erbgutschädigend auf lebende Zellen auswirkt. Die Strahlung verursacht auch keine Hitzeschäden, wie am ALS-Synchrotron durchgeführte Experimente [10] belegt haben. Als Beweis für die Lebensfähigkeit der Zellen während der hier berichteten Messungen kann man anmerken, dass Zellbewegungen und -teilungen während der mehreren Stunden andauernden Experimente beobachtet wurde.

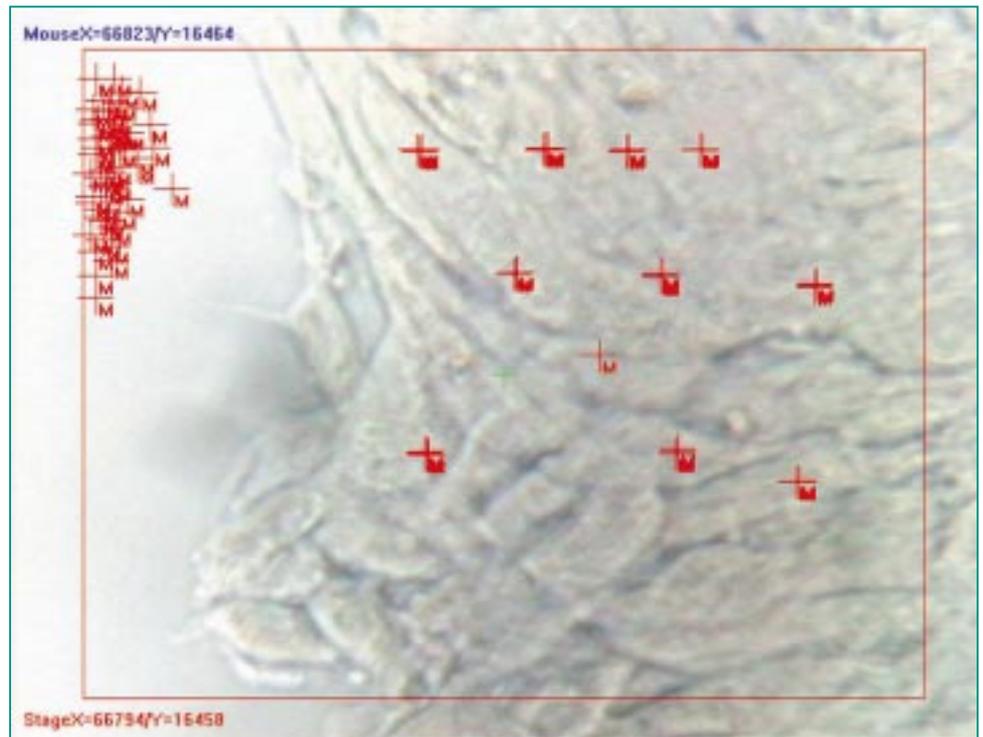
### Ergebnisse und Diskussion

Erstes experimentelles Ziel war, die Reproduzierbarkeit von Messungen unbehandelter Zellen über einen längeren Zeitraum zu sichern.

Dazu wurden mit Hilfe des motorisierten XY-Tisches am Infrarotmikroskop je Kultur 10 verschiedene Zellen wiederholt gemessen (siehe Abb. 2). Über eine Gesamtzeit von 2 Stunden wurde jede Zelle im 24-Minutentakt gemessen. Vor jeder dieser Messungen wurde ein Referenzspektrum an einem benachbarten zellfreien Bereich aufgenommen, um die langsame Intensitätsabnahme des Synchrotronstrahls zwischen den Elektronen-Injektionen zu kompensieren. Ein typisches Messergebnis hierzu wird in Abb. 3 dargestellt.

Als erstes sei auf die sehr hohe Qualität der aufgenommenen Spektren hingewiesen, welche trotz der starken Hintergrundabsorption des Wassers erreicht werden konnte. Die erhaltenen Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den vielen publizierten Spektren von Zellen und Geweben und zeigen die typischen Absorptionsbanden, die den Proteinen, Nucleinsäuren und Lipiden zugeordnet werden können.

Die Daten zeigen sehr anschaulich, welche gute Reproduzierbarkeit mit diesem Experimentaufbau erzielt werden konnte. Es traten deutliche intra-individuelle Unterschiede zwischen den Zellen auf, die deutlich größer als die Standardabweichungen für die wiederholte Messungen an einer einzelnen Zelle sind. Dies bestätigt auch, dass die Positionierung auf der XY-Plattform des Bruker IR-Mikroskops in hohem Maße reproduzierbar und während der mehrstündigen Dauer des Experimentes auch die Position des Synchrotronstrahls ausreichend stabil war.



**Abb. 2:** Zellkultur (hier: Konfluente Kultur von menschlichen Fibroblasten) durch das IR-Mikroskop gesehen. Die Gesamtbildgröße entspricht  $280 \times 210 \mu\text{m}$ . Die mit ‚M‘ gekennzeichnete Kreuze stellen die ausgewählten Messpositionen dar. Zehn dieser Positionen sind mehrfach ausgewählt, um die jeweils betroffene Zelle wiederholt zu messen. Am linken Bildrand sieht man die ausgewählten Referenzmesspositionen im benachbarten zellfreien Bereich.

In weitergehenden Experimenten wurde detailliert auf die oben erwähnten intra-individuellen Unterschiede eingegangen. In mehreren unabhängigen Kulturen von jedem Zelltyp wurden Spektren der einzelnen Zellen in Gruppen von 50 aufgenommen. Auch hier wurde das Verfahren angewandt, Referenzspektren von benachbarter zellfreier Lösung für jede Messung zu erstellen. Als eine einfache Analyse der Varianz innerhalb dieser Daten wurden die Ausschläge der Amid-II-Bande des Proteins (definiert als der vertikale Abstand zwischen dem Maximum bei  $1545 \text{ cm}^{-1}$  und dem Minimum bei  $1475 \text{ cm}^{-1}$ ) in jedem Satz von Ein-

zelzell-Spektren gemessen und grafisch als Frequenz-Plot (Abb. 4) dargestellt.

Für die menschlichen Darmkrebszelllinien HT29, CaCo2 und SW-480 erschien die Verteilung der Amid-II-Intensität mit einer sehr schmalen normalen Verteilung als beständig. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass hier der Mittelwert alleine genügen würde, um diese Populationen zu beschreiben. Jedoch zeigte die Amid-II-Intensität bei dem WIDR-Zelltypus klare Hinweise, dass mindestens zwei verschiedene Populationen vorhanden waren. Hätte man sich bei diesen Messungen ausschließlich auf eine Mittelung

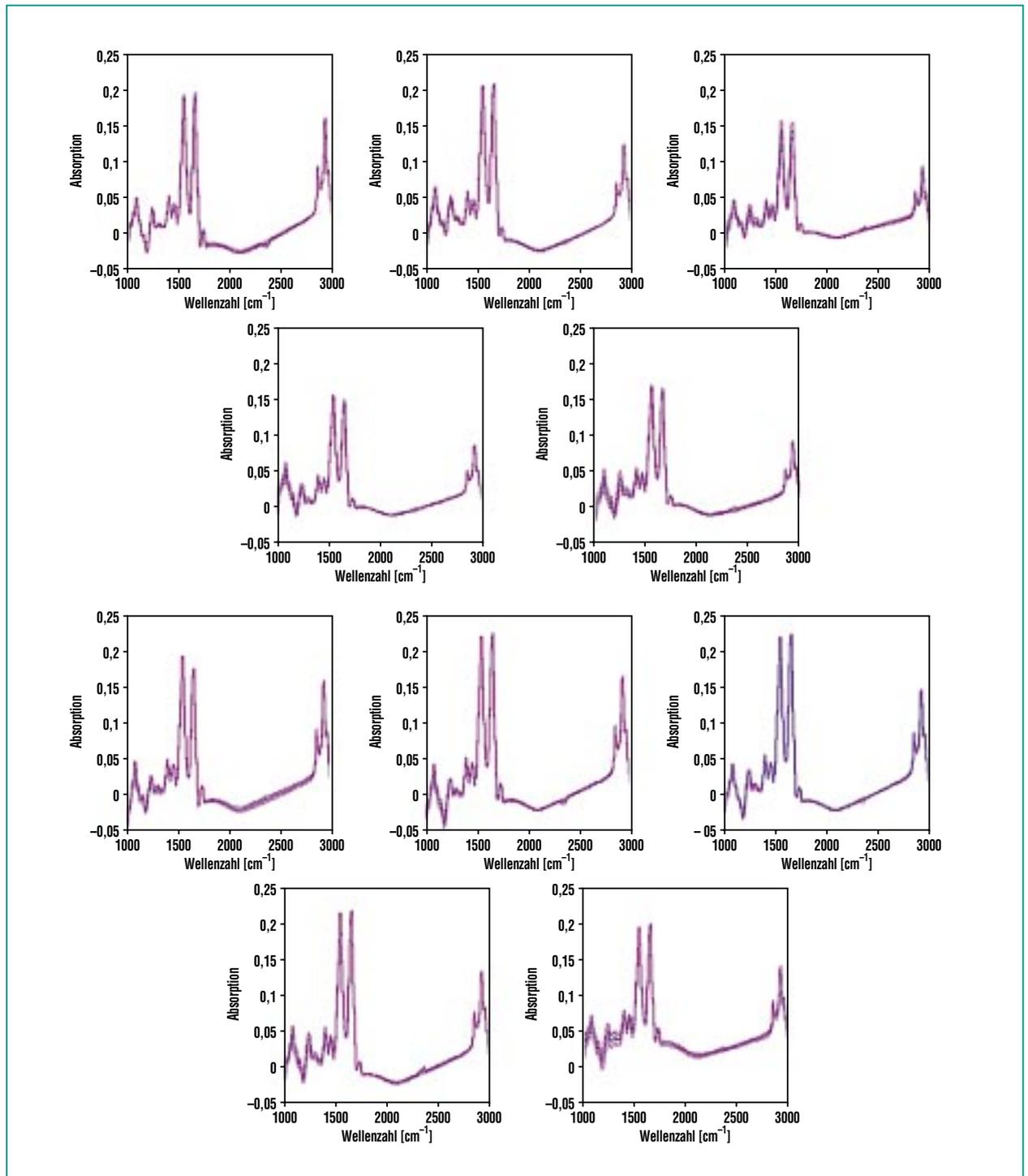
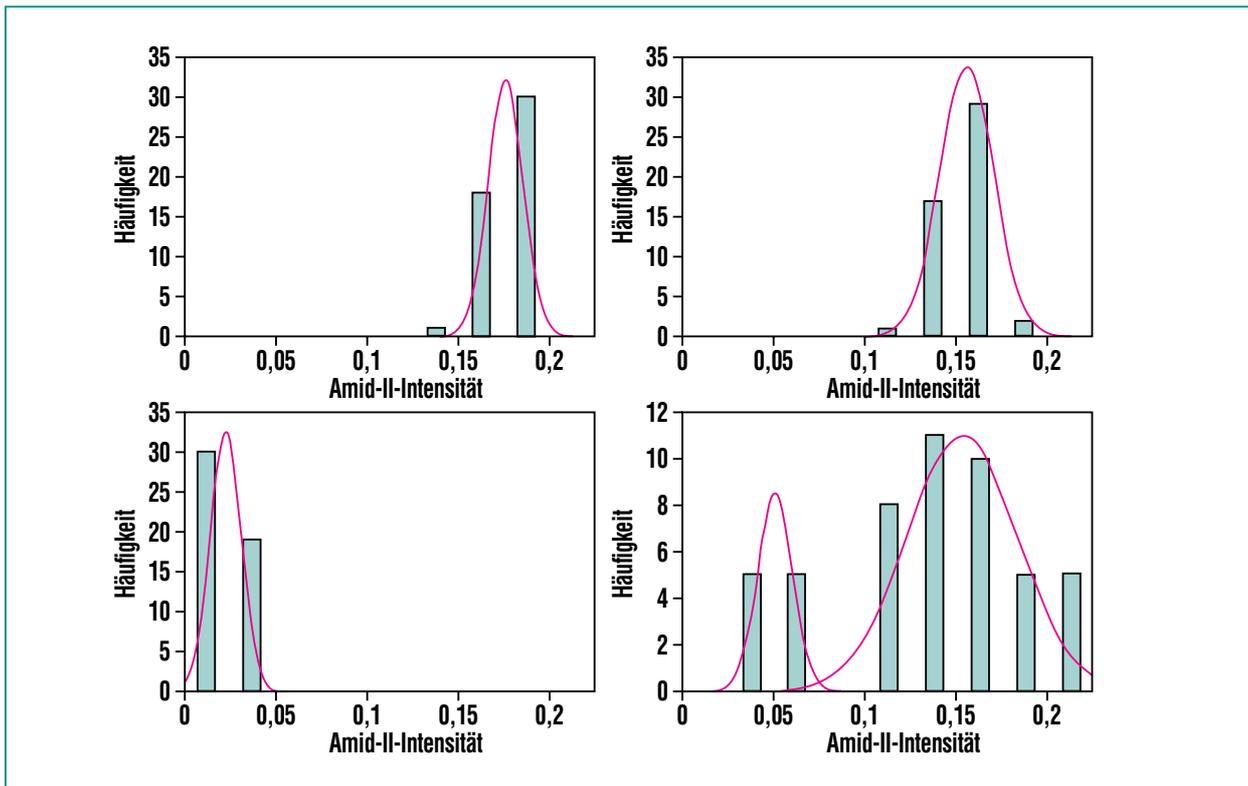


Abb. 3: Reproduzierbarkeit von wiederholten Messungen der Infrarotspektren von einzelnen lebenden menschlichen Fibroblasten. Mit Hilfe des motorisierten XY-Tisches des IR-Mikroskops wurden 10 verschiedene Zellen in konfluenter Kultur wiederholt in den IR-Strahl gebracht und gemessen. Eine Blende mit 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser wurde verwendet, um den Messstrahl auf eine Zelle einzuschränken. Jedes Diagramm zeigt den Mittelwert (blau)  $\pm$  Standardabweichung (rot) für eine Zelle.



**Abb. 4: Intra-individuelle Varianz in den Infrarotspektren von Darmkrebszellen. Eine Blende mit 20  $\mu\text{m}$  Durchmesser wurde verwendet, um den Messstrahl auf eine Zelle einzuschränken. Je 50 Messungen an Einzelzellen wurden durchgeführt. Aufgetragen wird die Verteilung der Intensität der Amid-II-Bande. Oben links, HT29-Zellen; oben rechts, CaCo2-Zellen; unten links, SW-480-Zellen; unten rechts, WIDR-Zellen.**

der Messung verlassen, um eine Mustererkennungs-Software zu trainieren, hätte dies sehr leicht zu irreführenden Ergebnissen führen können. Bei diesem Beispiel wären also die Messungen von einzelnen Zellen für die Charakterisierung der Zellpopulation und der verlässlichen Unterscheidung von anderen Zelltypen essentiell notwendig.

Wie bereits eingangs erwähnt, galt als ein vorrangiges Interesse der Autoren die Möglichkeit, spektrale Änderungen von einzelnen Zellen in Antwort auf entsprechende Stimuli in Echtzeit aufzunehmen. Die hier gezeigten Daten bestätigen

die Durchführbarkeit solcher Experimente und zeigen, dass relativ kleine spektrale Änderungen über längere Zeiträume (mehrere Stunden) erfasst werden können. In Ansätzen wurden bereits solche Experimente durchgeführt, z.B. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als direktes Oxidationsmittel der Protein-Sulfhydrylgruppe wie auch mit dem Phosphatase-Inhibitor Vanadat. Spektrale Veränderungen konnten beobachtet werden, die aber noch auf Reproduzierbarkeit und Gültigkeit hin ausgewertet werden müssen. Die Ergebnisse werden in einer zukünftigen Veröffentlichung vorgestellt werden.

### Schlussfolgerung

Die von uns erhaltenen Daten belegen die Möglichkeit, Infrarotspektren von einzelnen lebenden Zellen in wässrigem Kulturmedium mit guter Präzision und Reproduzierbarkeit aufzunehmen. Dabei handelte es sich vorerst lediglich um eine Machbarkeitsstudie, die dennoch bei der Vorstellung gegenüber der internationalen Biospektroskopie-Gemeinde [11-14] auf eine erfreulich reges Interesse gestoßen ist.

Der Ansatz ist auch zeitgemäß. Seit mehr als einem Jahrhundert haben Biologen die Physiologie

von Organismen, Organen und Zellen erforscht und versucht, diese Systeme in ihrer Gesamtheit zu verstehen, während Biochemiker die einzelnen biologischen Moleküle in gereinigter Form studierten und daraus ein Verständnis von Lebensprozessen synthetisieren wollten. Die Herausforderung für das 21. Jahrhundert wird sein, diese zwei Vorgehensweisen zusammen zu bringen. Die hier vorgestellte Messmethode, die die Chemie in lebenden Zellen in Echtzeit verfolgen lässt, könnte signifikant dazu beitragen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass diese ersten Daten unserer noch anhaltenden Studie viel versprechend sind. Wir sind optimistisch, dass dieser Ansatz ein potentiell nützliches Werkzeug sowohl für die Forschung als auch für die klinische Diagnostik darstellt.

### Danksagung

Der Autor, D. A. Moss, möchte Prof. Max Diem und seinen Kollegen für die anregende Diskussion über diese Ergebnisse danken –

wie auch seinen Teamkollegen Dr. Yves-Laurent Mathis und Dr. Biliiana Gasharova für ihre sehr wertvolle Zusammenarbeit bei der Entwicklung der IR-Mikroskopie-Messstation an ANKA. Ebenfalls herzlichen Dank an Frau Annette Böttcher / IMK-ASF für die fachgerechte Übersetzung der englischen Vorlage.

### Literatur

- [1] H.H. Mantsch, D. Chapman (Hrsg.), *Infrared Spectroscopy of Biomolecules*, Wiley-Liss, Toronto, 1996
- [2] J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (Hrsg.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 5, John Wiley, Chichester, 2002
- [3] W.D. Duncan, G.P. Williams, *Appl. Opt.* 22 (1983) 2914.
- [4] H.-Y.N. Holman, R. Goth-Goldstein, M.C. Martin, M.L. Russell, W.R. McKinney, *Env. Sci. Technol.* 34 (2000) 2513
- [5] L. Miller, P. Dumas, N. Jamin, J.L. Teillaud, J. Miklossi, L. Forro, (2002) *Rev. Sci. Instrum.* 73, 13571
- [6] W. Mäntele, (1993) *Trends Biochem. Sci.* 18, 197
- [7] F. Siebert, (1995) *Methods Enzymol.* 246, 501
- [8] D.A. Moss, K. Fuchsle, R. Masuch, A. Wolf, (2000) *SPIE Proc.* 3918, 97
- [9] Y.-L., Mathis, P. Roy, B. Tremblay, A. Nucara, S. Lupi, P. Calvani, A. Gerschel, (1998) *Phys. Rev. Lett.* 80, 1220
- [10] H.-Y.N. Holman, M.C. Martin, W.R. McKinney, (2003) *J. Biol. Phys.* 29, 275
- [11] M. Keese, R. Pepperkok, D.A. Moss, (2003) *1st Workshop on Biological Applications of Synchrotron Infrared in Europe*, Karlsruhe, 11.-12. September 2003
- [12] D.A. Moss, M. Keese, R. Pepperkok, (2004) *3rd International Conference 'Shedding New Light on Disease'*, Newark, U.S.A., 19.-24. Juni 2004
- [13] D.A. Moss, M. Keese, R. Pepperkok, (2004) *FTIR Spectroscopy in Microbiological and Medical Diagnostics*, Berlin, 21.-22. Oktober 2004
- [14] D.A. Moss, M. Keese, R. Pepperkok, (2005) *Vib. Spectrosc.* 38, 185

# Untersuchungen von historischen Manuskripten und Büchern mit Synchrotronstrahlung

W. Faubel, S. Heißler, ITC; R. Simon, ISS

## Einleitung

Die Konservierungswissenschaft beschäftigt sich mit Schadstoffphänomenen an Kunstwerken oder Graphiken, Archiv- und Bibliotheksgut, deren Beschreibung, deren naturwissenschaftlichen Untersuchung und der Entwicklung von restauratorischen Methoden und Maßnahmen. Illumierte Handschriften, Gouachen oder Pastelle geben einen kleinen Einblick in die Variationsbreite des Einsatzes von Farbpigmenten in den unterschiedlichsten Bindemitteln zur Darstellung von Inhalten. Ein Beispiel hierfür ist unter dem Begriff „Kräuterbuch“ oder „Herbarium“ zu sehen. Man versteht darunter eine Gruppe illustrierter, medizinisch-botanischer Werke, die hauptsächlich in der Zeit zwischen 1470 und 1670 n. Chr. entstanden und neben der Bibel die meistgekauften Bücher (Bestseller) dieser zwei Jahrhunderte waren. Ihren Ursprung haben die Kräuterbücher in der Antike. Ihre Verfasser versuchten eine Wissenschaft über die Pflanzenwelt zu schaffen, die Botanik. Die ersten Vorläufer der Kräuterbücher bestanden ausschließlich aus handgeschriebenen Texten. Im Laufe der Entwicklung der Kräuterbuchgattung wurden diese Texte vielfach übersetzt, illustriert und gedruckt, wobei schon vor 3500 Jahren in Ägypten eine Tinte aus Ruß und organischem Bindemittel zum Beschreiben des Papyrus verwendet wurde. Aus der Spätantike ist ein erster Hinweis auf eine echte Eisengallustinte überliefert: Der im 5. Jahrhundert lebende Schriftsteller Martianus Capella erwähnt in seiner Enzyklopädie der sieben freien Künste eine Galla-

rum gummeosque commixtio als Mittel zum Schreiben. Gallustinten sind wässrige Lösungen von Eisen(II)-Sulfat und Gerbstoffen. Die schwarze Farbe entwickelt sich – im Gegensatz einfachen Rußtinten – erst unter Aufnahme von Luftsauerstoff nach dem Schreiben auf Papier. Dass es sich bei den Gallustinten um klare Lösungen handelte, brachte einige Vorteile mit: Schreibfedern verstopften nicht durch grobe oder schlecht dispergierte Pigmentteilchen. Die Tinte zieht tief in den Beschreibstoff ein. Der sich entwickelnde schwarze Eisenkomplex ist unlöslich, wodurch die Schriftzüge unauslöschar fixiert werden. So ist es vielleicht zu erklären, dass mit der Zunahme der Verwaltungsaufgaben und dem damit verbundenen größeren Bedarf an billigen und gut zu handhabenden Tinten der Gebrauch der Eisengallustinte im Mittelalter eindeutig in den Vordergrund tritt. Aus dieser Zeit hat sich eine große Zahl von Rezepten erhalten. Mit dem Beginn der Neuzeit änderte sich an den Tintenrezepturen zunächst nicht viel. Erst mit der Entwicklung der industriellen Chemie ab Mitte des 19. Jahrhunderts änderte sich auch die chemische Zusammensetzung der Eisengallustinte, wenn auch das Grundprinzip erhalten blieb. 1856 erhielt Leonhardi ein Patent auf seine sogenannte Alizarin-Tinte. Durch die Zusätze Alizarin und Indigosulfonsäure ergab die Tinte direkt beim Schreiben einen gut sichtbaren Strich. Als Konservierungsmittel diente holzessigsaurer Eisenlösung, die später durch verdünnte Salzsäure ausgetauscht wurde. In der stark sauren Lösung konnte ein vorzeitiges Ausflocken der Tinte vermieden werden. Stan-

dardisierung führte zum Einsatz definierter Substanzen. So schrieb das Deutsche Reichskanzleramt 1888 in seinen „Grundsätzen zur amtlichen Tintenprüfung“ vor, dass eine Urkundentinte folgendermaßen zusammengesetzt sein muss:

23,4 g Tannin;  
7,7 g Gallussäure;  
30,0 g Eisen(II)-Sulfat;  
10,0 g Gummi arabicum;  
10,0 g Salzsäure;  
1,0 g Phenol ad 1000 g Wasser.

Obwohl Gallustinten kaum noch verwendet werden, ist ihre Chemie wegen restauratorischer Probleme nach wie vor von Bedeutung. Durch Tintenfraß wird Jahr für Jahr historisches Kulturgut in unschätzbarem Ausmaß geschädigt. Das Schadensbild reicht vom Verbräunen der Schriftzüge, Brüchigerwerden des Papiers bis zu Lochfraß und schließlich zu völligem Verlust des Dokuments. Einen erheblichen Beitrag zum Tintenfraß scheint Schwefelsäure zu liefern. Sie entsteht schon bei der Bildung des Tintenfarbstoffs. Eisenvitriol wurde selten in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Überschüssiges Eisenvitriol geht unter Aufnahme von Luftsauerstoff in Eisen(III)-Oxidhydrate und Schwefelsäure über (Fenton-Reaktion). Wird die Säure nicht durch größere Mengen basischer Füll- oder Begleitstoffe im Papier oder Pergament (z.B. Kreide) neutralisiert, so kann der Tintenfraß in Gang kommen.

In Analogie zur Tintenkorrosion, bei der das Eisen eine wichtige Rolle spielt, wird in neuerer Zeit auch der Einfluss anderer Übergangsmetalle, z.B. des Kupfers, untersucht. Man beobachtet „Kup-

ferfraß“, sowohl in alten Schriften als auch – und das ist besonders interessant – in den ersten bereits um 1530 gedruckten historischen Büchern, die mit den damals üblichen Pigmentfarben von Hand nachkoloriert wurden. Auch hier stößt man wiederum auf eine Zerstörung des Papiers infolge der katalytischen Wirkung von Eisen- und Kupferionen, die Oxidationsprozesse an der Zellulose hervorrufen [1].

### Synchrotron-Röntgenfluoreszenz Analyse

Die Synchrotron-Röntgenfluoreszenz-Analyse garantiert zerstörungs- und berührungsfreie Mes-

sungen von wertvollem alten Schriftgut. Diese Technik basiert auf der Bestimmung der charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung, welche bei Bestrahlung von Atomen mit harter Röntgenstrahlung ausgesendet wird. Aus der Intensität der einzelnen Linienanteile im Fluoreszenzspektrum erfährt man die Konzentrationen der einzelnen Spurenelemente. Der bei ANKA aufgebaute  $\mu$ SyRFA- (Mikro-Synchrotron-Röntgenfluoreszenzanalyse)-Messplatz zeichnet sich besonders durch eine extrem hohe Nachweisempfindlichkeit für Elemente aus, die mit anderen Methoden nur sehr schwer zerstörungsfrei bestimmt werden

können [2]. Das gilt insbesondere für die Bestimmung von Tintenfraß/ Kupferfraß/Korrosion verursachenden Elementen, Eisen, Kupfer, Blei, Nickel, Schwefel, Chlor etc., die in Papier häufig nur in geringsten Spuren vorhanden sind. Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit, durch Abrastern einer Probe Informationen über die räumliche Mikroverteilung einzelner Elemente zu erhalten.

### Anwendungen

#### Analyse einer historischen Urkunde

Als ein Beispiel für das Potenzial des  $\mu$ SyRFA-Verfahrens und der

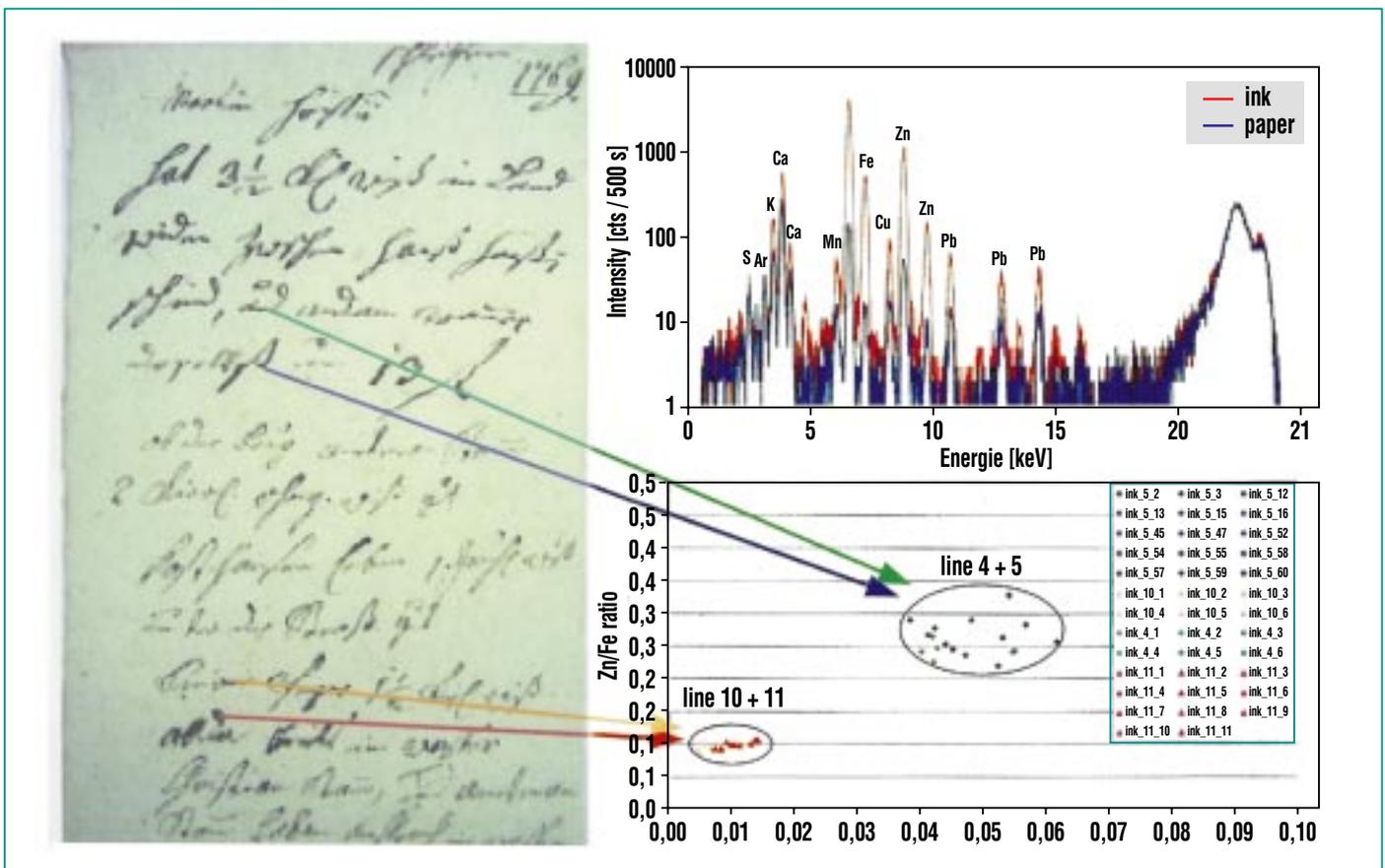
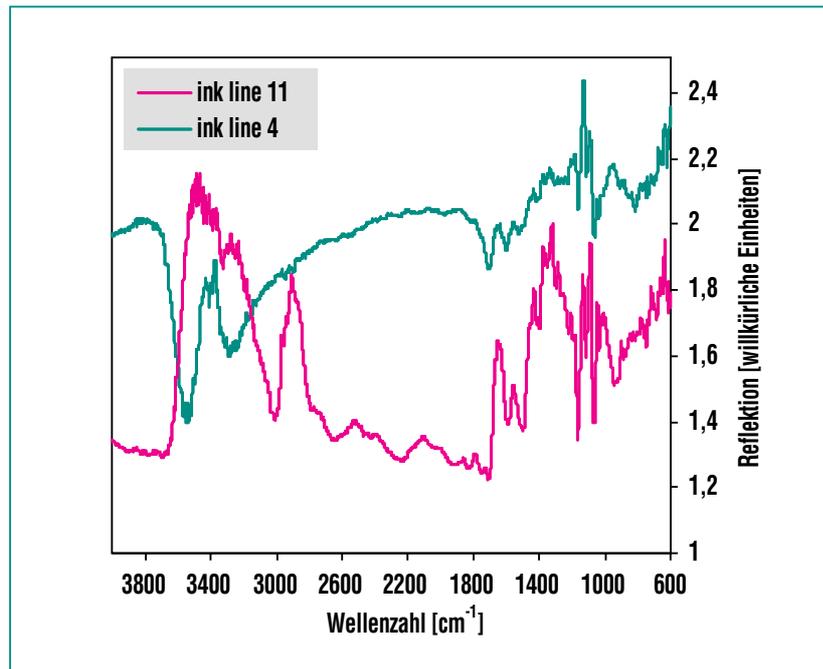


Abb.1: Fotografie einer originalen Tintenhandschrift auf Papier (links) aus dem Jahr 1789 und  $\mu$ SyRFA-Aufnahme (rechts) der anorganischen Komponenten an bestimmten Stellen.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie in Verbindung mit einem FTIR-Mikroskop wurde uns eine historische Handschrift (Tinte auf Papier) aus dem Jahre 1789 (Protokoll einer Landbegehung der Gemeinde Stühlingen) zur Verfügung gestellt. Für die Bestimmung der anorganischen Komponenten der damals verwendeten Eisengallustinte (Mangan, Kupfer und Zink) eignet sich in idealer Weise die  $\mu$ SyRFA, während für die Bestimmung der organischen Komponenten des beschriebenen Papiers (Cellulose und seine Zerfallsprodukte) die C-H-Banden ( $3000$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) und O-H-Banden ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) nur mit dem FTIR-Mikroskop erfasst werden können. Abb. 1 (oben rechts) zeigt sehr gut die Verunreinigung der im 18. Jahrhundert verwendeten Eisengallustinte mit Mangan, Kupfer und Zink auf und lässt somit auch auf einen Eisengehalt schließen. Interessanterweise ändert sich das Zink-Kupfer-Verhältnis in der Eisengallustinte (Abb.1 unten). Die Tinte der Linienstriche vier und fünf ist nicht identisch mit der Tinte in den Linienstrichen 10 und 11, da letztere nur ca. die Hälfte an Zink und Kupfer aufweisen. Mit anderen Worten: es wurden zwei verschiedene Tinten beim Schreiben dieser Urkunde verwendet. Als Fazit bleibt, dass die Stellen mit höheren Konzentrationen an Kupfer und Zink als problematisch angesehen werden sollten, da hier mit einem späteren Tintenfraß gerechnet werden muss.

Die FTIR-Analysen der Eisengallustinte gemessen an den gleichen Stelle des Manuskripts, Linienstriche 4 und 11, (Abb.2) unterstützen ebenso die Vermutung, dass verschiedene Tinten benutzt wurden,



**Abb. 2: FTIR-Mikroskop-Reflexionsspektren an Linie 4 und 11, an den gleichen Stellen wie in Abb. 1 angezeigt.**

denn die Intensitätsschwankungen in den C-H-Banden ( $\sim 3000$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) und den O-H-Banden ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) deuten auch auf unterschiedliche Stadien der Zerstörung der im Papier enthaltenen Zellulose.

### Analyse eines kolorierten Kräuterbuchs aus dem 16. Jahrhundert

In einer Zusammenarbeit mit dem Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik-, Archiv- und Bibliotheksgut der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (Leitung: Prof. G. Banik) wird das Ziel verfolgt, anhand fundierter naturwissenschaftlicher Ergebnisse Restaurierungskonzepte für alte Schriften zu erstellen. Im Rahmen einer Diplomarbeit [3] wurde dabei ein handkoloriertes Kräuterbuch aus dem Jahr 1536/1538 untersucht.

Dieses „Herbarium imagines uivae/Imaginvm, Pars II“ des Frankfurter Druckers und Verlegers Christian Egenolph, (Senckenbergische Bibliothek in Frankfurt a.M.), trägt als einziges Exemplar im deutschsprachigen Raum noch einen originalen Renaissance-Einband. Abbildungen von Pflanzen und Kräutern wurden als Holzschnitt auf das Papier aufgedruckt und später von Hand koloriert. Das Buch weist Schäden in Form von Farbveränderungen, Verbräunungen, Fleckenbildung und Wasserrändern auf. SyRFA-Messungen der grünen Kolorierungen zeigten neben einem höheren Kupfergehalt des Farbpigments auch noch Bestandteile der Papierleimung, das sind Kalium, Calcium, Mangan, Eisen, Rubidium und Strontium. Der Vergleich der Verteilung des Kupfers im kolorierten und dem Deckblatt eines unkolorierten Exemplars



**Abb. 3: Vergleich zwischen dem kolorierten Titelblatt Pars II (Senckenbergische Bibliothek) und dem entsprechenden, nicht-kolorierten einzelnen Titelblatt (Antiquariat / N. Klinger).**

(Abb. 3) bestätigte die Verteilung von Kupfer auf dem Deckblatt des kolorierten Exemplars infolge des

Wasserschadens. Die grüne Farbe konnte als Grünspan identifiziert werden.

Edelstein“ (1461) aus der Bamberger Werkstatt des Gutenberg-Schülers Albrecht Pfister. In einer Zusammenarbeit mit G. Banik, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, wurde diese originalen Inkunablen aus dem Besitz der Herzog-August-Bibliothek, Wolfenbüttel, zusammen mit zwei weiteren historischen Drucken (Biblia Latina (1468) von Bertold Ruppel und die Biblia Pauperum (1462) von A. Pfister) an ANKA mit  $\mu$ SyRFA untersucht [3]. Das bedruckte Papier des Objektes weist kleine Löcher im Bereich der Druckbuchstaben auf, ein bislang unbekanntes Phänomen der Beschädigung. Als Ursache vermutet man eine katalytische Metallreaktion, die Zellulose im Papier angreift. Da eine Probenentnahme wegen des unersetzlichen Wertes des Objektes ausgeschlossen ist, wurde, wie in Abb. 4 gezeigt, für die  $\mu$ SyRFA-Untersuchungen eine spezielle Probenhalterung angefertigt. Ein Vergrößerung des untersuchten Bereichs („Der Ackermann aus Böhmen“, Folio 2v\_13r) ist in Abb. 5 dargestellt.



**Abb. 4:  $\mu$ SyRFA-Aufbau mit spezieller Probenhalterung für die Inkunablen. Der Messbereich wird optisch über eine Kamera im angezeigten Lichtfleck beobachtet.**

### Analysen von Inkunablen (15. Jahrhundert)

Zu den ältesten Buchdrucken deutschsprachiger Literatur gehören die Inkunablen (lat: incunabulum = Wiege) Johannes von Saaz: „Der Ackermann aus Böhmen“ (1463) und Ulrich Bonner: „Der



**Abb. 5: Untersuchter Bereich des Folio 2v\_13r aus der Inkunabel „Der Ackermann aus Böhmen“. In der Vergrößerung (links) sind die Lochschäden (gelbe Pfeile) deutlich zu erkennen.**

Bei den untersuchten roten Farb-tönen (Buchstaben und Linie) handelt es sich um Zinnober, da die Schwefel-K-Linien und die Quecksilber-L-Linien sehr gut mit Zinnober-Referenzspektren übereinstimmen. Der Vergleich der Synchrotron-Röntgenfluoreszenzspektren des roten Buchstabens und der roten Linie zeigt eine signifikant höhere Bleikonzentration im Buchstaben, die durch den Abrieb beim Drucken zu erklären ist.

Bei der Untersuchung der Umgebung von 8 Löchern im Papier zeigte sich, dass die Zinkkonzentration bei einigen Messpunkten erhöht ist. Untersuchungen zweier kleiner Papiere, die während der Restaurierung abgelöst wurden und auf denen sich Reste schwarzer Druckfarbe befinden, ergaben reproduzierbare erhöhte Kupferkonzentrationen. Kupfer und Nickelkonzentrationen verschiedener Inkunablen aus dem 15. Jahrhundert werden in Abb. 6 miteinander verglichen. Als Referenz dient jeweils die Bleikonzentration, die durch den Abrieb der Lettern beim Drucken entsteht. Die Kupferkonzentration erstreckt sich vom 0.5-fachen bis zum vierfachen der Bleikonzentration während die Nickelkonzentration unterhalb von 30% der Bleikonzentration bleibt. Ein Zusammenhang zwischen der

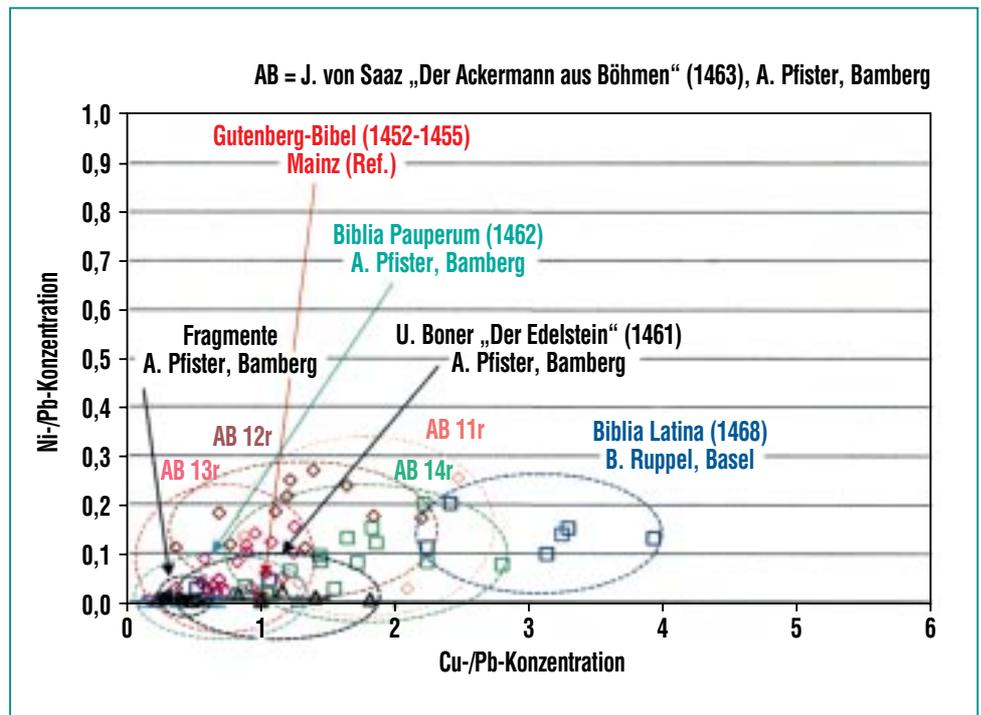


Abb. 6.: Analyse verschiedener Inkunablen des 15. Jahrh. Von Albrecht Pfister, Bamberg, und anderen Druckern wie Bertold Ruppel, Basel. AB: verschiedene Folien des „Ackermann aus Böhmen“.

Kupferkonzentration und der Schädigung ist allerdings nicht erkennbar, da die „Biblia Latina“, die „Biblia Pauperum“ und die Gutenberg-Bibel diese Schäden nicht aufweisen.

### Ausblick

Als Ergänzung zu diesen  $\mu$ SyRFA-Messungen werden FTIR-Mikro-

skop und FT-Raman-Mapping zum Erkennen der chemischen Verbindungen durchgeführt. Weiterhin sollen in Zusammenarbeit mit der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste photothermische Oberflächenprüfungen an Gemälden und historischen Handschriften durchgeführt werden, um Auskunft über die verwendeten Pigmentfarben und Tinten zu erhalten.

### Literatur

- [1] G. Banik, *Pigments & Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age*, G. Guineau ed. Édition du CRNS, Paris (1990).
- [2] S. Staub, R. Simon, C. Frieß, M. Hagelstein, *ISS, Forschungszentrum Karlsruhe NACHRICHTEN Jahrg. 35 (02/2003) 185-189*.
- [3] W. Faubel, S. Staub, R. Simon, S. Heissler, R. Nüesch, A. Pataki, G. Banik, *Spectrochimica Acta Part B (2005) submitted*.
- [4] N. Klinger, *Documentation and analysis of a coloured herbal of the 16th century printed by woodcut with letterpress*, Diploma thesis, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (2003).